

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра физической органической химии

Направление подготовки «Химия, физика и механика материалов»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*Новые катализаторы платиновой группы для гидросилилирования
полисилоксанов*

Студент 2 курса

Добрынин Михаил Валерьевич

Уровень/ступень образования:

магистратура

Научный руководитель:

профессор, д.х.н., доц.

Исламова Регина Маратовна

Санкт-Петербург

2017

Перечень условных обозначений.....	4
1 Литературный обзор.....	6
Введение	6
1.1 Гидросилилирование алкенов	8
1.1.1 Основные понятия и механизмы реакции гидросилилирования алкенов	8
1.2 Катализаторы гидросилилирования алкенов.....	11
1.2.1 Комплексы платины.....	11
1.2.2 Комплексы иридия	13
1.2.3 Комплексы родия.....	15
1.2.4 Другие катализаторы.....	17
1.3 Гидросилилирование полисилоксанов	20
1.3.1 Полисилоксаны (силоксановые каучуки)	22
1.3.2 (Поли)силоксановые гидриды	24
1.3.3 «Горячая» и «холодная» вулканизация	25
1.3.4 Катализаторы гидросилилирования полисилоксанов.....	26
1.4 Заключение.....	37
2 Экспериментальная часть	40
2.1 Исследование каталитической активности	40
2.1.1 Используемые вещества	40
2.1.2 Методика проведения вулканизации по реакции гидросилилирования.....	40
2.1.3 Исследование каталитической активности иридиевых катализаторов	41
2.1.3.a Синтез изоцианидных комплексов иридия	41
2.1.3.b Синтез диизоцианидных комплексов иридия.....	42
2.1.4 Исследование каталитической активности родиевых катализаторов	42
2.1.4.a Синтез комплексов (3-хлороацетилацетонато)дикарбонилродий(І) и (дибензоилметанато)дикарбонилродий(І).....	42
2.2 Исследование термических характеристик силоксановых вулканизатов	42
2.3 Исследование механических характеристик силоксановых вулканизатов	43
2.4 Исследование набухания силоксановых вулканизатов	43
3 Обсуждение и результаты.....	44
3.1 Объекты исследования и мониторинг	44
3.2 Каталитическая активность иридиевых катализаторов.....	47

3.3 Каталитическая активность родиевых катализаторов	50
3.3.1 Каталитическая активность родиевых катализаторов при вулканизации полидиметилсилоксана	50
3.3.2 Каталитическая активность родиевых катализаторов при вулканизации сополимеров полидиметилсилоксана и полистирола	52
3.4 Свойства силоксановых вулканизатов, полученных с помощью комплексов иридия и родия.....	54
3.4.1 Термические характеристики силоксановых вулканизатов.....	54
3.4.2 Механические характеристики силоксановых вулканизатов	63
3.4.3 Исследование степени набухания силоксановых вулканизатов.....	65
3.4.4 Люминесцентные свойства силоксановых вулканизатов, полученных с помощью комплексов иридия	65
3.5 Заключение.....	71
Основные результаты и выводы:	72
4 Благодарности	74
5 Список публикаций	75
6 Список использованной литературы	76

Перечень условных обозначений

В данной работе применяются следующие обозначения и сокращения:

Комплексные соединения:

Ir-1 – ди-μ-хлоротетраakis[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]дииридий

Ir-2 – бис[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]хлоро[2-(изоциано-kC)-2,6-диметилфенил]иридий

Ir-3 – бис[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]хлоро[2-(изоциано-kC)-2,4,6-триметилфенил]иридий

Ir-4 – трифторсульфат бис[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]ди[2-(изоциано-kC)-2,6-диметилфенил]иридия

Ir-5 – трифторсульфат бис[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]ди[2-(изоциано-kC)-2,4,6-триметилфенил]иридия

Ir-6 – трис[2-(2-пиридинил-kN)фенил-kC]иридий

Rh-1 – (ацетилацетонато)дикарбонилродий(I)

Rh-2 – (3-хлороацетилацетонато)дикарбонилродий(I)

Rh-3 – (ацетопируватато)дикарбонилродий(I)

Rh-4 – (бензоилацетонато)дикарбонилродий(I)

Rh-5 – (добензоилметанато)дикарбонилродий(I)

Rh-6 – (4-хлоро-трифторбензоилацетонато)дикарбонилродий(I)

Rh-7 – (4-(фениламино)пентан-2-онато)дикарбонилродий(I)

Rh-8 – (4-(2,6-диметилфенил)амино)пентан-2-онато)дикарбонилродий(I)

Структурные единицы:

асас – ацетилацетонат

COD – циклоокта-1,5-диен

COE – циклооктен

Cy – циклопентадиенил

Et – этил

Me – метил

Mes – 2,4,6-триметилфенил

Ph – фенил

Рру – 2-фенилпиридинил

Хyl – 2,6-диметилфенил

Вещества:

DCM – дихлорметан

DVTMDS – дивинилтетраметилдисилоксан

ОГС – олигомер гидридсодержащий силоксановый

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПДМС-Ст – сополимер полидиметилсилоксана с полистиролом

Параметры:

$C_{\text{катализатор}}$ – концентрация катализатора

E – модуль упругости при одноосном растяжении

L – относительное удлинение при разрыве при одноосном растяжении

RT – комнатная температура

ΔH – тепловой эффект реакции

σ – предел прочности при одноосном растяжении

$\tau_{\text{вулк}}$ – время вулканизации

$\tau_{\text{жизни}}$ – время жизни

Φ – квантовый выход

Методы исследования:

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

Единицы измерения:

д – день

мин – минута

П – пауз

ч – час

1 Литературный обзор

Введение

Известно, что одной из наиболее значимых реакций, используемых в промышленности для получения практически значимых кремнийорганических соединений, является гидросилилирование олефинов. Каталитическое гидросилилирование играет важную роль в процессах сшивки полисилоксанов и получения вулканизатов на их основе, которые обладают рядом ценных свойств: масло- и бензостойкость в широком диапазоне температур, химическая и биологическая инертность, экологическая безопасность, электроизоляционные свойства [1], поглощение γ -излучения [2]. Материалы на основе силоксановых вулканизатов используются для создания защитных поверхностей [3, 4], в судостроении [5], протезировании [6], производстве имплантов [7], супергидрофобных самоочищающихся поверхностей [8], гибких проводников [9], для оценки нагрузки на узлы техники [10] и создания покрытий против обледенения асфальта [11].

Проблема активации реакции гидросилилирования является одной из важнейших для вулканизации полисилоксанов. В качестве катализаторов в процессах превращения линейных полимеров в сетчатые преимущественно используются соединения платинового ряда [12]. Однако многие из них апробированы в основном в реакции гидросилилирования на низкомолекулярных объектах. В случае вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования высокая молекулярная масса исходных соединений влияет на протекание реакции. В отличие от большинства исследованных низкомолекулярных соединений, винильная группа часто присоединена к атому кремния, что вызывает отличия в электронной плотности. Кроме того, происходит снижение качества вулканизата вследствие наличия влаги в воздухе и в полимере, что особенно важно для вулканизации при комнатной температуре [12].

В настоящее время в промышленности для проведения вулканизации полиорганосилоксанов по реакции гидросилилирования наиболее часто используется катализатор Карстедта (Karstedt) [13, 14], представляющий собой комплекс Pt(0) и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Катализатор Карстедта обладает хорошей растворимостью в полисилоксанах и высокой каталитической активностью в

реакции гидросилилирования. Однако этот катализатор имеет ряд серьезных недостатков, в частности, его активность в реакции гидросилилирования слишком высока, что негативно сказывается на селективности, а также в ряде случаев приводит к ухудшению свойств получаемых силоксановых вулканизатов [15]. Одним из удачных подходов для решения этой проблемы является использование ингибиторов. При этом ингибиторы усложняют каталитическую систему, а также повышают цену и без того дорогого катализатора [16]. В качестве альтернативного решения возможно использование других катализаторов, не имеющих данных недостатков.

Таким образом, поиск и разработка более доступных, эффективных и одновременно селективных катализаторов направленного действия для вулканизации по реакции гидросилилирования и создание на их основе силоксановых материалов с полезными свойствами является актуальной проблемой в области полимерного материаловедения.

1.1 Гидросилилирование алкенов

1.1.1 Основные понятия и механизмы реакции гидросилилирования алкенов

Как правило, реакцию гидросилилирования проводят (**Рис. 1**) либо по свободнорадикальному, либо по каталитическому механизмам [12].

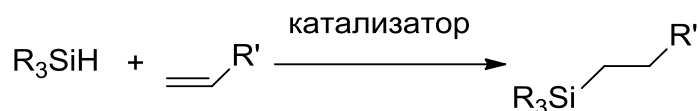


Рисунок 1. Общая схема реакции гидросилилирования.

При радикальном методе используются гидриды с электроноакцепторными группами (хлор-, фторпроизводные), в то время как при каталитическом методе отдается предпочтение гидридам с электронодонорными группами (арилы, алкилы). При выборе олефинов следует учитывать размер и расположение заместителей при двойной связи, которые могут создавать стерические затруднения при протекании реакции [12].

Среди реакций гидросилилирования алкенов одной из первых была изучена реакция между трихлорсиланом и 1-октеном в присутствии диацетилпероксида [17]. Позднее были описаны реакции длинноцепных алкенов и трифенилсилана [18], а также стирола и фенилэтилтрихлорсилана [19].

При радикальном гидросилилировании силильный радикал атакует двойную связь. В общем случае реакция не протекает с триалкилгидросиланами, но легко идёт с трис(триметилсилил)силанами [12]. Одним из характерных примеров данного типа реакций является присоединение трет-бутилдиметилсилил радикала к алкену [20] (**Рис. 2**).

Реакция свободнорадикального гидросилилирования проводится как в присутствии, так и в отсутствии радикальных инициаторов (органические пероксиды, азодиизобутиронитрил) [21]. Преимуществом данного метода является отсутствие перегруппировок – силильная группа находится у одного из атомов углерода, образовавших двойную связь в алкене. Однако образуется значительное количество побочных продуктов, в том числе димерных силанов [21].

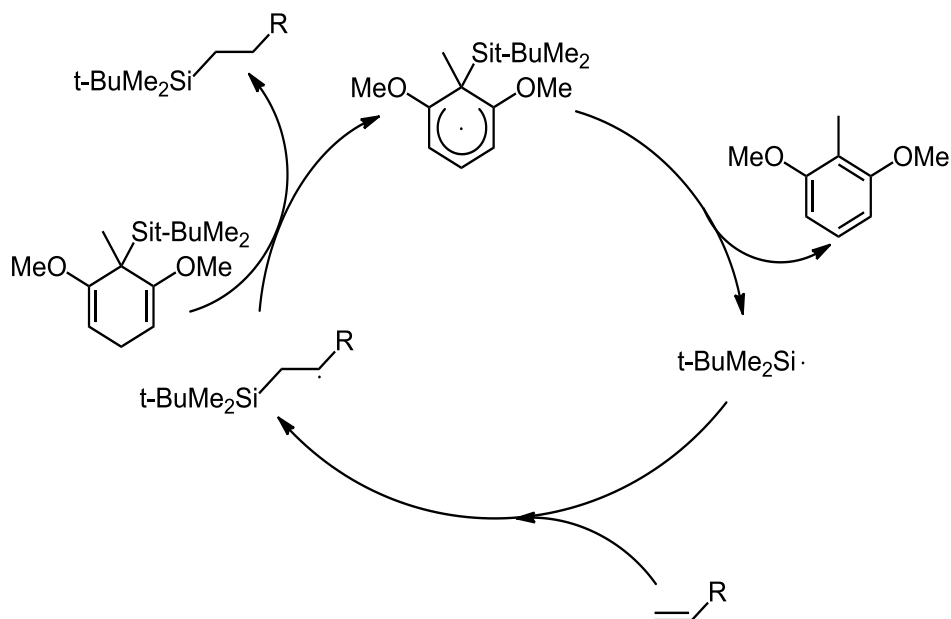


Рисунок 2. Механизм радикального гидросилилирования.

Каталитическое гидросилилирование было исследовано на соединениях Pt, Pd, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Ru. Наибольшей активностью в реакции гидросилилирования среди данных металлов обладают комплексы Pt [12].

На основании исследования фосфиновых комплексов Pt(II) и Ir(I) был предложен механизм реакции гидросилилирования алкенов (по аналогии с гидрированием), получивший название механизма Chalk-Harrod [22] (**Рис. 3, 1**).

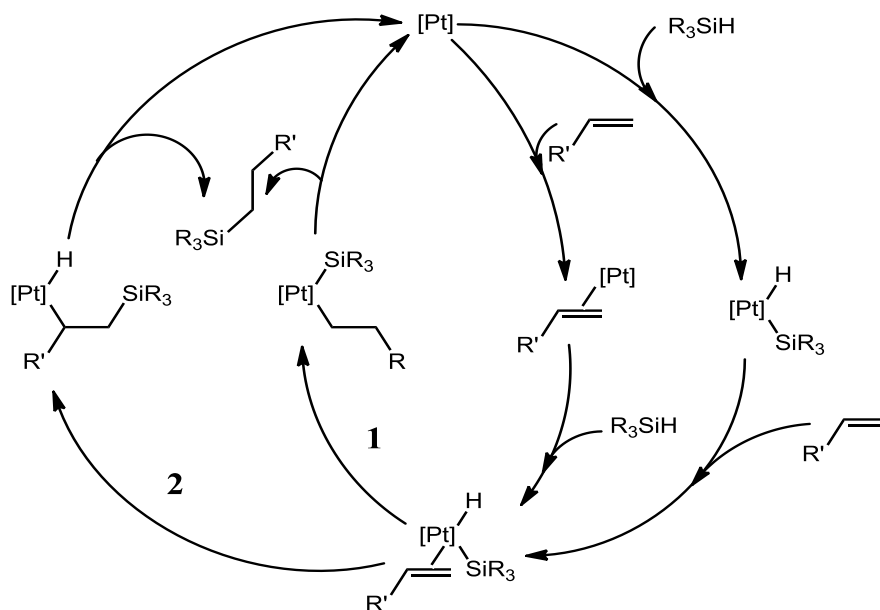


Рисунок 3. Механизм Chalk-Harrod (1) и его модифицированная версия (2).

Согласно источникам [12, 22, 23], на первой стадии происходит окислительное присоединение кремнийгидрида HSiR_3 к платиновому катализатору, затем алкен координируется с интермедиатом и внедряется по связи Pt-H . Далее происходит восстановительное элиминирование по связи Si-C . Возможно как окислительное присоединение гидросилана к платиновому катализатору, сопровождающееся координацией олефина, так и координация олефина с платиновым катализатором, сопровождающаяся окислительным присоединением гидросилана [24]. А.К. Roy и R.B. Taylor в своем исследовании [25] предприняли попытки изучить образующиеся при гидросилилировании интермедиаты, однако, установить их точное строение до сих пор не удалось.

Механизм Chalk-Harrod не объясняет такие феномены, как появление индукционного периода в случае некоторых катализаторов [12], а также образование винилсиланов [12, 25]. В связи с этим был предложен модифицированный механизм Chalk-Harrod (**Рис. 3, 2**), согласно которому алкен внедряется по связи Pt-Si , и восстановительное элиминирование происходит по связи C-H [25].

Согласно как первоначальной, так и модифицированной версии механизма Chalk-Harrod, катализаторы платиновой группы должны иметь возможность разрывать связь Si-H , ослаблять связь C=C при координации алкена и быть устойчивыми к восстановлению до металла [22].

Важно учитывать, что при реакции гидросилилирования, катализируемой переходными металлами, возможно протекание и побочных реакций, таких как изомеризация, олигомеризация, полимеризация, гидрирование алкенов, дегидрирование кремнийгидридов и дегидрирующее силилирование. Дегидрирующее силилирование при определённых условиях позволяет получать ненасыщенные кремнийпроизводные в качестве основного продукта [12]. Таким образом, каталитическое гидросилилирование позволяет больший контроль над продуктами реакции при подборе правильной каталитической системы.

1.2 Катализаторы гидросилилирования алкенов

1.2.1 Комплексы платины

Для катализа реакций гидросилилирования широко используются комплексы Pt. Они являются наиболее исследованными и востребованными как в лабораторных, так и в промышленных условиях [12, 23].

Одним из самых известных и широко используемых катализаторов на основе Pt(IV) является катализатор Speier, открытый в 1957 г., представляющий собой раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте [26]. Катализатор Speier использовался для гидросилилирования линейных и циклических алкенов [26] с хлорсиланами, гидридсодержащими (олиго)силоксанами [27]. Главным недостатком использования катализатора Speier для проведения гидросилилирования является образование коллоидной платины (платиновой черни) в реакционной смеси. Кроме того, платинохлористоводородная кислота гигроскопична, что приводит к сложностям при её хранении и расчёте количественного состава [28, 29].

В 1973 г. В. D. Karstedt (Карстедт) и др. путём восстановления катализатора Speier с дивинилтетраметилдисилоксаном в присутствии бикарбоната натрия получили комплекс Pt(0) и дивинилтетраметилдисилоксана [30] (**Рис. 4**). Позже было установлено, что лучшие выходы достигаются при синтезе из $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ [31].

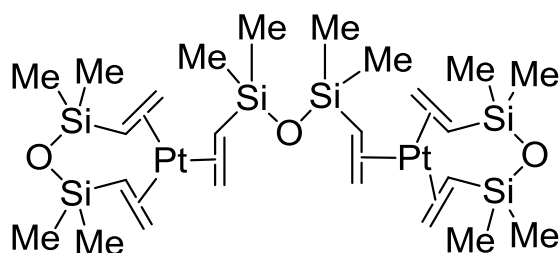


Рисунок 4

Катализатор Карстедта проявляет значительно большую по сравнению с катализатором Speier активность в реакциях гидросилилирования, но он способствует протеканию побочных реакций, и в процессе катализа могут образовываться коллоидные частицы платины [12, 14, 32]. В качестве неопределённых соединений использовались алкены, алкадиены, стирол, полисилоксаны. Относительно высокая скорость и выход реакции были зафиксированы с такими гидридсодержащими

реагентами, как хлорсиланы, алкилсиланы, дивинилдифенилсиланы [33]. Катализатор Карстедта позволяет проводить вулканизацию винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования при комнатной температуре и для этого используется в концентрациях менее 250 ppm [34]. В случае вулканизации при повышенных (до 60 °С) температурах требуется использование ингибиторов [35].

На основе катализатора Карстедта был синтезирован ряд комплексов [12], часть из которых проявляет каталитическую активность. В частности, (бисвинил)силоксан 2-метил-1,4-нафтохиноновый комплекс Pt(0) (**Рис. 5**) был исследован для гидросилилирования производных стирола и триэтилсилана. Реакция проводится при 50 °С, выход продукта составляет (20–40)% [36].

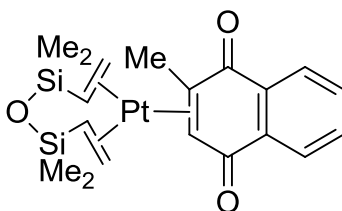


Рисунок 5

Катализаторы, полученные из Pt(η^2 -норборнен) с малеат- и фумарат-лигандами эффективны в гидросилилировании стирола с триэтилсиланом. К примеру, в случае платинового комплекса с дифенил фумарат-лигандами за 4 ч выход продукта составляет 99% при 30 °С [37] (**Рис. 6**).

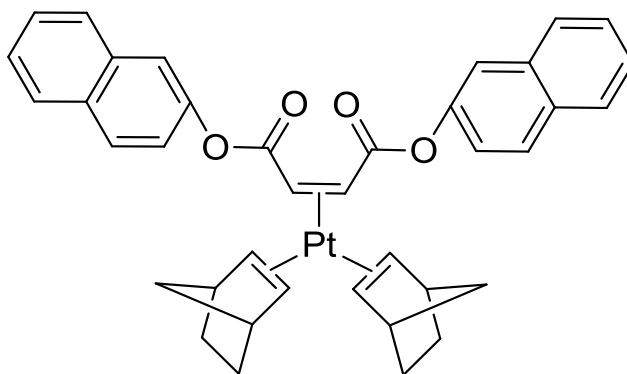


Рисунок 6

В 1998 г. было проведено исследование реакции гидросилилирования триэтилсилана и триметилвинилсилана в присутствии *trans*-бис(третбутилизотиоцианид)-дихлорплатины(II). Данный комплекс оказался активным только при нагревании выше 60 °С [38].

А. К. Roy и R. B. Taylor протестировали [25] каталитическую активность циклооктадиенового комплекса Pt(II) (**Рис. 7**) в реакции гидросилилирования гексена-1 и дихлоргидрометилсилана. Реакция полностью протекает за 3 ч при 50 °С.

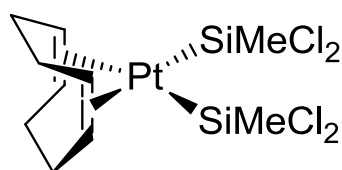


Рисунок 7

Значимый шаг в дальнейших исследованиях каталитической активности новых металлоорганических соединений был произведен в 2006 г. Был рассмотрен комплекс Pt(II) с замещёнными инденовыми и метильными лигандами, представленный на **Рис. 8**. По результатам данной работы, в системе стирол—триэтилгидросилан выход составляет 43% [39].

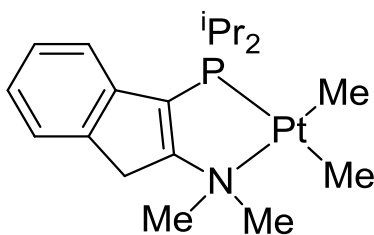


Рисунок 8

1.2.2 Комплексы иридия

В качестве альтернативы соединениям платины были предложены комплексы иридия.

В патенте А. Siedle [40] в качестве катализатора гидросилилирования как для низкомолекулярных соединений, так и для полидиорганосилоксанов рассматриваются комплексы вида (L)IrX(W)₂, где L – одиночный/сдвоенный гетероциклический лиганд,

содержащий как минимум одно пяти- или шестичленное кольцо, где в лиганде есть от двух до четырёх атомов азота в одном кольце (например, феназин), W – моно- или диолефин, в том числе алкил- или арил- замещённый, а X – Cl, Br, I или CN.

Комплекс $[(\text{COE})_2\text{IrCl}]_2$ (COE – циклооктен) катализирует гидросилилирование триэтилсилана и 2,3-диметилбута-1,3-диена, при этом реакция селективна и более предпочтительно присоединение по позициям 1,4 (соотношение 1,4 и 1,2 изомеров 93:7) [41]. Однако реакция протекает нерегиоселективно при взаимодействии с триэтоксисиланом. В обоих случаях при добавлении в реакционную смесь PPh_3 выход уменьшается, предположительно вследствие стерических затруднений. Данный катализатор оказался неэффективным для взаимодействия октена-1 и триэтилсилана.

J. Quirk и B. Kanner для получения галопропилтриалкоксисиланов и галопропилалкилалкоксисиланов предложили использовать гидросилилирование аллилгалогенидов триалкоксисиланами и алкилалкоксисиланами в присутствии иридевых катализаторов вида $[\text{Ir}(\text{Q})\text{L}]_2$, где Q – один из 1,3-диенов и L – хлор, бром или иод. Авторы [42] показали, что наиболее предпочтителен комплекс $[\text{Ir}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2$. Было проведено исследование комплексов вида $[\text{XIrCl}]_2$, где X – диен [43]. Данные соединения рассматривались как катализаторы для гидросилилирования тризамещённых алкенов (в качестве заместителей могут выступать алкилы, их галогенпроизводные, алкоксигруппы) замещёнными алкил-, хлор- и алкоксисиланами. Реакция проводится при температурах 30–200 °C с выходом в 95–98%.

Иридиевые соединения с $\text{P}(\text{S})$,N-замещёнными инденовыми лигандами (**Рис. 9**) испытывали для каталитического присоединения триэтилсилана к стиролу при 60 °C [44]. Показано, что в случае комплекса **a** наравне с алкилсиланами образуются алкенилсиланы, а случае **b** имеется тенденция к дегидрирующему силилированию.

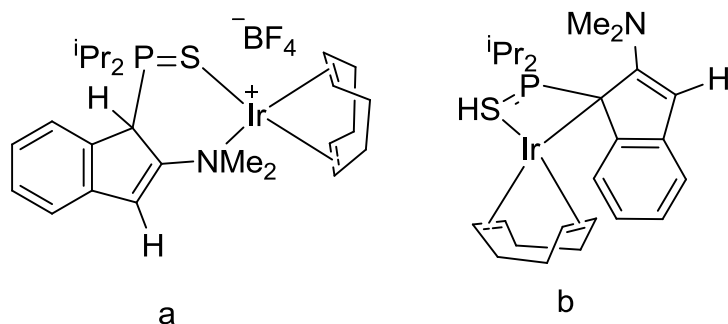


Рисунок 9

В статье E. Calimano был получен комплекс $[(PNP)(H)Ir=SiH(Mes)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Рис. 10), который даёт выход реакции более 50% при гидросилилировании $MesSiH_3$, $HexSiH_3$ и $CySiH_3$ с 1-гексеном и стиролом [45].

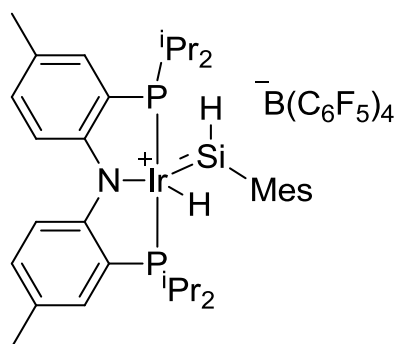


Рисунок 10

1.2.3 Комплексы родия

В 1983 г. A. Siedle [46] предложил использовать для гидросилилирования комплексы родия вида $(L)RhX(Y)_2$ и $(L)[RhX(CO)_2]_2$, где L – лиганд с одиночным или двойным гетероциклом, содержащий как минимум одно пяти- или шестичленное кольцо с 2-4 атомами азота (в частности феназин или хиноксалин); Y – незаряженный лиганд, занимающий одно или два места в координационной сфере металла; X – Cl, Br, I или CN.

Соединение $[Rh(\mu-Cl)(1,5-COD)]_2$ (COD = 1,5-циклооктадиен) использовалось в качестве катализатора гидросилилирования аллиламина и триметоксисилана; выход – 80% при 130 °C [47].

При использовании катализаторов типа Wilkinson $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ выход продукта реакции гидросилилирования в системе стирол-триэтоксисилан при 90 °C превышает 80% [48].

D. Wechsler использовал комплексы родия с $\text{P}(\text{S})_2\text{N}$ -замещёнными инденовыми лигандами (**Рис. 11**) для каталитического присоединения триэтилсилана к стиролу [44], но основным продуктом являлся алкенилсилан.

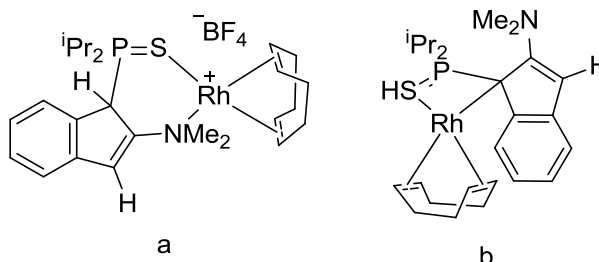


Рисунок 11

В статье В. Truscott исследовались комплексы вида $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})(\text{OH})]$ (**Рис. 12**), где NHC – N-гетероциклический карбен [49]. В качестве модельной системы была выбрана реакция между триэтилсиланом и 1-гексенем. При 60 °C у всех комплексов выход реакции составил примерно 84%. При комнатной температуре при использовании комплексов **a-c** выход реакции составил около 30%, при использовании комплекса **d** – 7%.

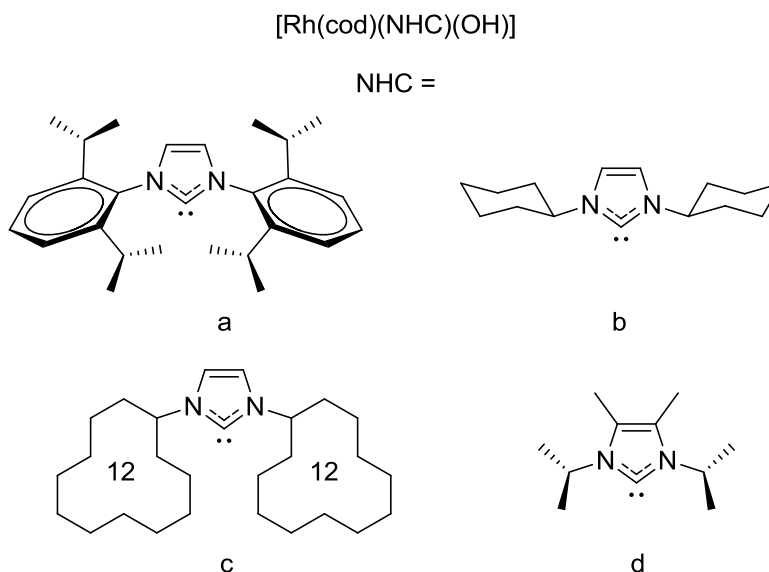


Рисунок 12

1.2.4 Другие катализаторы

Соединения Pd в общем случае являются малоэффективными катализаторами гидросилилирования, так как легко восстанавливаются до металла замещёнными силанами. Тем не менее, некоторые комплексы палладия проявляют каталитическую активность. Например, гидросилилирование стирола и трихлорсилана в присутствии PdCl_2L_2 (**Рис. 13**) протекает при 70 °C, выход продукта равен 70% [50].

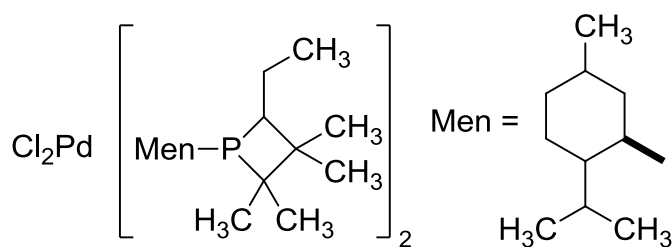


Рисунок 13

Из соединений Ni стоит отметить аналог катализатора Карстедта – $((\text{Ni}(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O})_2(\mu\text{-(}\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}))$ (**Рис. 14**), который оказался очень активным, но основной реакцией для большинства исследованных кремнийгидридов и алкенов является дегидрирующее силилирование, в результате которого образуются винилсиланы [51].

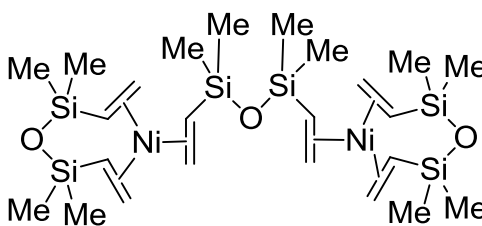


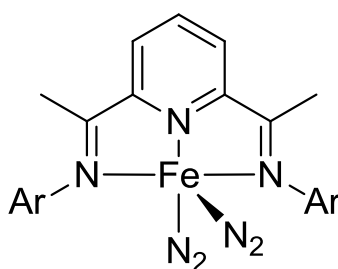
Рисунок 14

Большинство комплексов Fe, Ru и Os малоэффективны в реакции гидросилилирования, поскольку катализируют дегидрирующее силилирование, что сопровождается образованием непредельных замещённых силанов [12].

Соединение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ было одним из первых исследованных карбонильных комплексов, катализирующих гидросилилирование. Несмотря на то, что реакция

проходит при относительно мягких условиях (температура ниже 100 °С), гидросилилирование этилена и его производных приводит к дегидрирующему силилированию. При избытке алкена почти весь продукт представляет собой смесь изомерных винилсиланов [12].

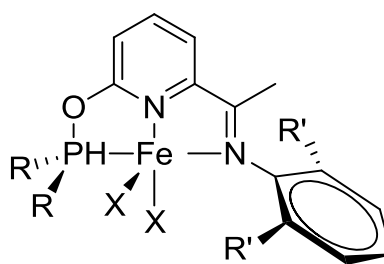
В работе [52] было установлено, что комплекс [(pdi)Fe(N₂)₂] (**Рис. 15**), где pdi = тридентатный пиридиндиимин лиганд с общей формулой [(2,6-ArN=C(Me))₂C₅H₃N] (Ar = арильная группа), обладает высокой каталитической активностью в гидросилилировании 1-гексена и Ph₂SiH₂. Реакция протекает за несколько минут при 22 °С.



Ar = замещённые арильные группы

Рисунок 15

Так как Fe является оксофилом, т.е. склонно к образованию оксидов, в том числе с помощью отщепления кислорода от органических соединений, то в случае кислородосодержащих непредельных соединений реакция может пойти не по кратной связи, а по эфирной или кето-группе [53]. D. Peng et al. высказали идею, что использование электродонорных фосфиновых клешнеобразных лигандов увеличит электронную плотность на координационном центре Fe(0) и уменьшит его оксофильность. В качестве предкатализаторов ими были испытаны комплексы вида (^RPNN^{R'})FeX₂, где R – ^tBu, ⁱPr; R' – ⁱPr, Et, Me, H; X – Br или Cl (**Рис. 16**). При проведении реакции комплексы переходили в форму катализатора после добавления NaBHEt₃. При гидросилилировании фенилсилана, дифенилсилана, этоксисилана и октена-1 в некоторых случаях выход достигает 90%.



$R = {}^t\text{Bu}, {}^i\text{Pr}$

$R' = {}^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}, \text{H}$

$X = \text{Br}, \text{Cl}$

Рис. 16

Соединения кобальта, согласно литературным данным, могут быть эффективными катализаторами гидросилилирования алкенов [54]. Комплексы, представленные на **Рис. 17** с различными алкенами, давали выход более 50%.

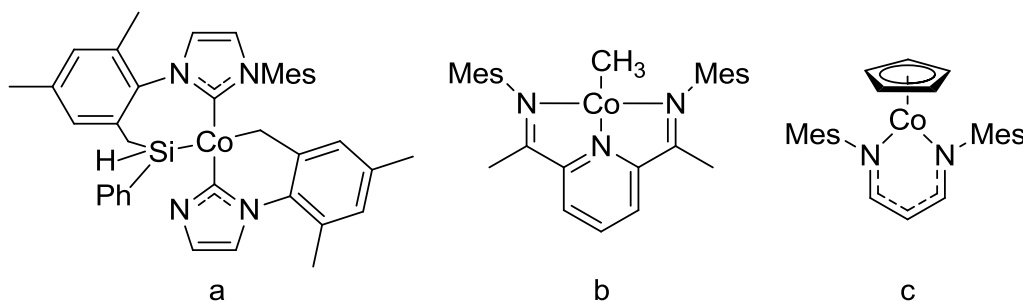


Рис. 17

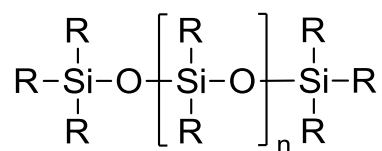
Неодимовые комплексы $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdH}]_2$ and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ были использованы для присоединения фенилсилана, метилфенилсилана, гексилсилана к стиролу и дец-1-ену. Реакция проходила с высокой региоселективностью (70-100%) [55].

Таким образом, является актуальным поиск новых катализаторов гидросилилирования алкенов. В настоящее время для гидросилилирования применяются комплексы Pt, но при этом проводятся и новые исследования как соединений металлов платиновой группы, так и других переходных металлов.

1.3 Гидросилилирование полисилоксанов

Полисилоксаны содержат кремний-кислородные цепи, к атомам Si которых присоединены органические заместители (**Рис. 18**) [56]. Подобная структура обуславливает отличия от карбоцепных полимеров и уникальное сочетание свойств полисилоксанов, важнейшими из которых являются [1]:

- устойчивость к действию высоких и низких температур (физико-химические константы мало меняются с температурой, что позволяет использовать полимеры в интервале от -90 до +250 °C);
- атмосферостойкость, стойкость к облучению, воздействию озона, масло- и бензостойкость при высоких температурах;
- радиационная устойчивость [2];
- хорошие электроизоляционные свойства в указанном выше интервале температур [56];
- биологическая инертность;
- светостойкость;
- гидрофобность;
- химическая инертность;
- долговечность, экологическая безопасность.



R = органический радикал

Рисунок 18. Общая структурная формула полисилоксанов.

Природа кремнийорганических полимеров и их структура (линейная, циклическая, разветвленная или сетчатая) определяет потребительские свойства материалов на их основе, которые обуславливают рост их мирового производства сегодня. Силиконы применяются в таких отраслях, как автомобиле- и машиностроение, электроника и электротехника [57], медицина, протезирование [6], фармацевтика, строительство, нефтяная и газовая промышленность, судостроение [58], авиационная промышленность и космонавтика [1, 59].

Особое значение имеет каталитическое гидросилилирование для сшивания силоксановых каучуков (**Рис. 19**), так как линейные полимеры данного типа обычно представляют собой жидкости или гелеобразные вещества. После образования сетчатой структуры получается твёрдый материал. Путём добавления карбамидоформальдегидных капсул с винилсодержащим полидиметилсилоксаном, сшивателем и катализатором сшивки, можно получить материалы, которые способны самостоятельно восстанавливать свои механические свойства после повреждений. При возникновении трещин во время деформации капсулы повреждаются, компоненты начинают взаимодействовать друг с другом и заполнять места повреждения новым вулканизатом. Вследствие этого улучшаются механические характеристики силоксанового вулканизата [60].

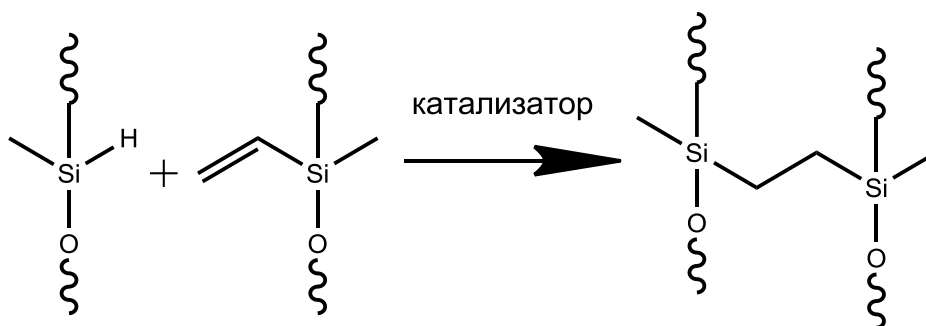


Рисунок 19

На основании имеющихся сведений [13, 23] можно предположить, что механизм Chalk-Harrod справедлив и в случае вулканизации силоксановых каучуков по реакции гидросилилирования. При этом полную аналогию между низкомолекулярными алкенами и высокомолекулярными винилсилоксанами провести нельзя, так как наличие атома Si, обладающего меньшей электроотрицательностью по сравнению с атомом C, может оказывать влияние на двойную связь. Кроме того, в присутствии влаги и кислорода, находящегося в воздухе или растворенного в полимере, наряду с гидросилилированием могут протекать побочные реакции, роль которых возрастает с увеличением мольного соотношения кремнегидридных и винильных групп в системе и повышением температуры. С практической точки зрения гидросилилирование полисилоксанов имеет важную особенность:

невозможность извлечения катализатора из реакционной среды и его повторного использования [23].

1.3.1 Полисилоксаны (силоксановые каучуки)

Самыми распространёнными полимерами, используемыми для вулканизации по реакции гидросилилирования, являются полидиметилсилоксаны. В реакции гидросилилирования участвуют как гомополимеры, так и сополимеры, содержащие винильные группы. Винильная группа может располагаться в основной цепи, в боковых ответвлениях или на концах полимерной цепи (**Рис. 20**). Замена метильных групп на другие заместители влияет на свойства. Так, введение фенильных фрагментов увеличивает радиационную стойкость силоксановых вулканизатов, а если часть фенильных групп содержит хлор, то полимер становится более устойчив к пламени [56].

Для вулканизации по реакции гидросилилирования могут использоваться любые винилсодержащие полисилоксаны, в том числе сополимеры. В частности, интерес представляют сополимеры полидиметилсилоксана и полистирола, содержащие винильные группы (**Рис. 21**). Известно, что сополимеры отличаются улучшенными механическими характеристиками по сравнению с полидиметилсилоксаном, а по сравнению с полистиролом – повышенной термической устойчивостью [61]. Очевидно, что вулканизаты на основе таких сополимеров также будут обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с силоксановым вулканизатом.

1.3.2 (Поли)силоксановые гидриды

В качестве сшивающего агента могут быть использованы как гидридсодержащие олигомеры [13], так и низкомолекулярные гидросиланы, например, 1,1,3,3-тетраметилдисиоксан, 2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксан, тетраakis(диметилсилокси)силан [62] (**Рис. 22**).

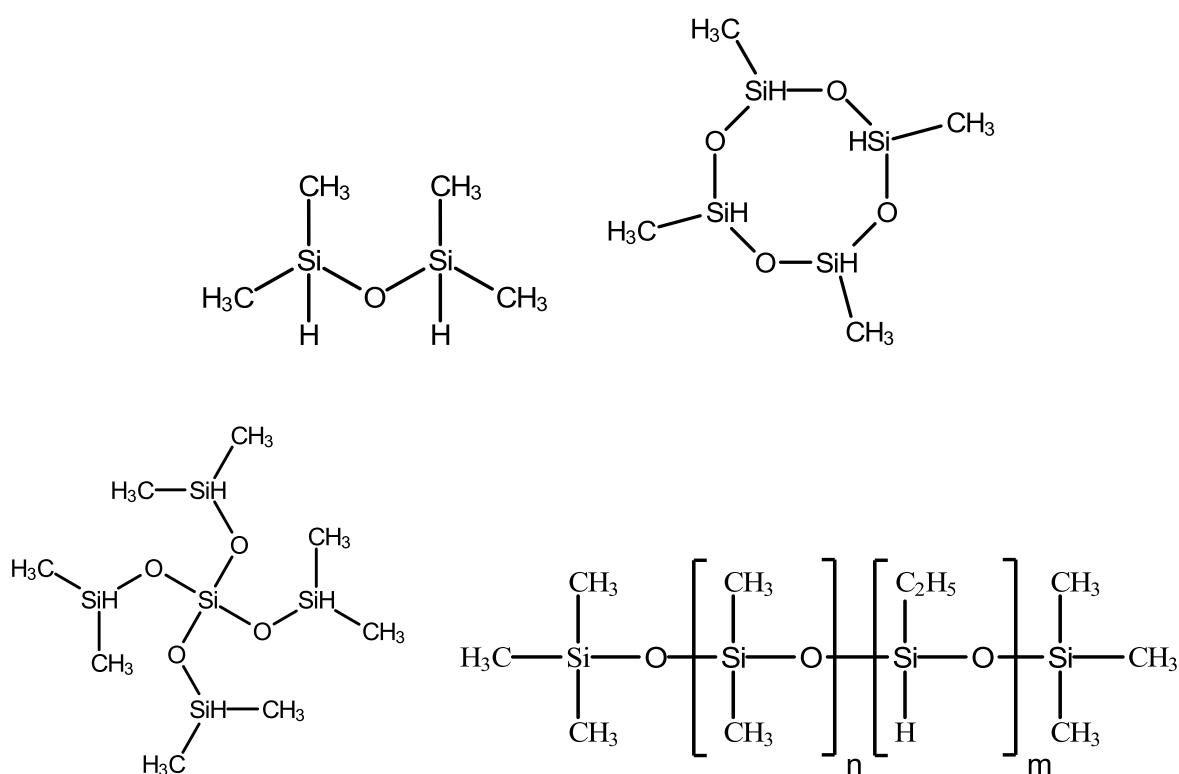


Рисунок 22

Мембраны из силоксановых вулканизатов, где в качестве гидрида взят сополимер с полиэфирами (**Рис. 23**), могут быть использованы для разделения газов [63]. В данных системах возможен вариант использования олигомерных винилсодержащих силоксановых молекул и гидридсодержащих полимеров.

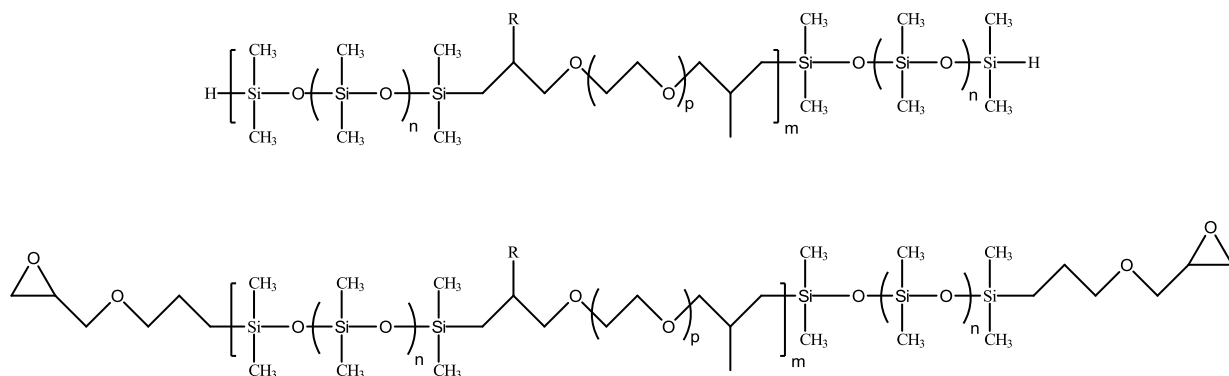


Рисунок 23

Известно использование (поли)силоксановых гидридов, содержащих пирен, в вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования (**Рис. 24**) [64].

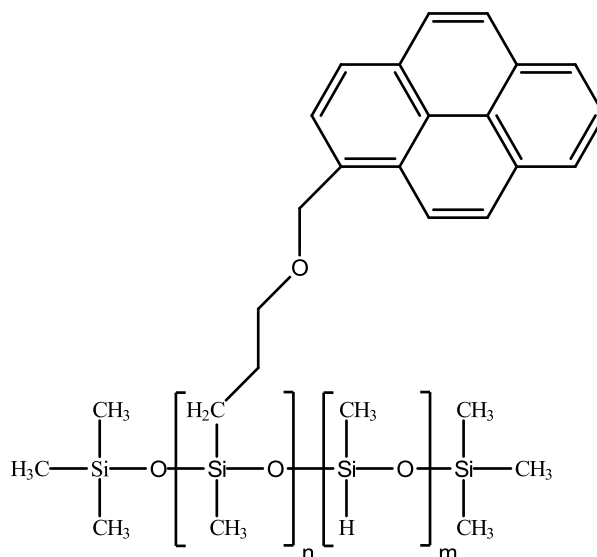


Рисунок 24

1.3.3 «Горячая» и «холодная» вулканизация

Вулканизация силоксановых каучуков может производиться как при комнатной температуре (21 °С, «холодная» вулканизация), так и при нагревании («горячая» вулканизация).

При проведении «холодной» вулканизации используются двухкомпонентные системы. Компоненты обычно смешиваются в соотношении 1:1; первый компонент содержит полидиметилсилоксан с винильными группами, катализатор, наполнитель и пигмент. Второй компонент содержит гидридсодержащий сшиватель, а также может

содержать полидиметилсилоксан с винильными группами и наполнители [1]. Вулканизация начинается сразу после смешения компонентов, для замедления или временной остановки протекания реакции могут быть использованы ингибиторы.

«Горячая» вулканизация позволяет использовать как однокомпонентные, так и двухкомпонентные системы. При использовании двухкомпонентной системы вулканизация протекает аналогично «холодной» вулканизации. В случае однокомпонентной системы реакционная смесь изначально содержит все необходимые вещества: винилсодержащий полимер, сшиватель, катализатор и наполнители. Реакция не протекает при комнатной температуре, что даёт возможность предварительного получения смеси и длительного её хранения.

1.3.4 Катализаторы гидросилилирования полисилоксанов

Наиболее широкое применение в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксанов находят соединения переходных металлов, особое место среди которых занимают комплексы Pt [12].

1.3.4.a Платиновые катализаторы

Как и в случае гидросилилирования алкенов для вулканизации может быть использован катализатор Speier ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$), который проявляет достаточно высокую активность, но он гигроскопичен и может выпадать в осадок в реакционной среде. В отличие от низкомолекулярных соединений, при вулканизации полисилоксанов невозможно извлечение катализатора из готового продукта, поэтому наличие осадка катализатора приводит к помутнению вулканизата.

Катализатор Карstedта является более предпочтительным вариантом для вулканизации, но при этом имеет несколько значимых недостатков. Во-первых, он должен храниться в атмосфере инертного газа (раствор в ксилоле), без попадания влаги, кислорода и света. Во-вторых, катализатор Карstedта слишком активен в реакциях гидросилилирования полисилоксанов, из-за чего происходит преждевременная вулканизация на стадии смешения (поли)силоксанового гидрида с силоксановым каучуком. Неконтролируемый режим протекания реакции гидросилилирования приводит, в свою очередь, к ухудшению качества получаемого силоксанового вулканизата, образованию структурных дефектов, в том числе

пузырьков и трещин, что крайне отрицательно отражается на его механических характеристиках [15].

Силоксановые вулканизаты в присутствии катализатора Карстедта чаще всего получают в присутствии специальных соединений, замедляющих вулканизацию при температуре переработки – ингибиторов [23, 65–67]. Так, ингибиторы действуют в качестве лигандов, которые блокируют реакцию гидросилилирования за счет координации с металлическим центром, но в условиях вулканизации высвобождают активный катализатор (**Рис. 25**).

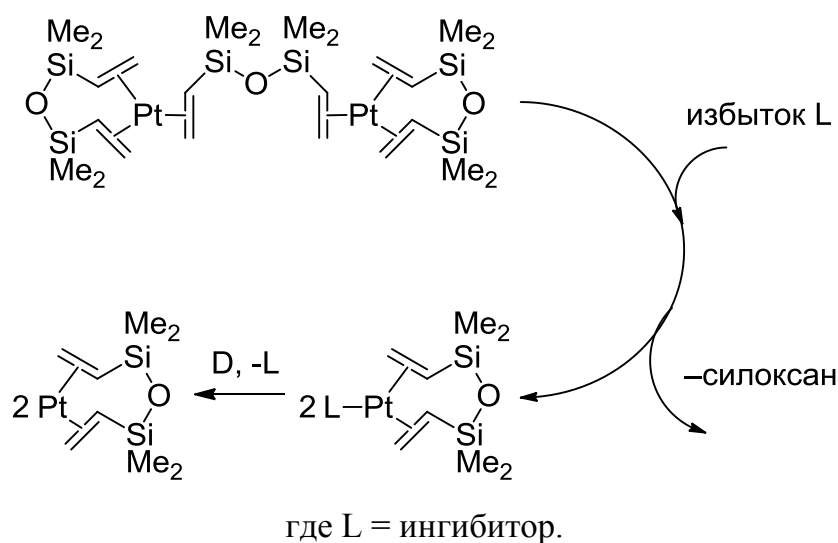
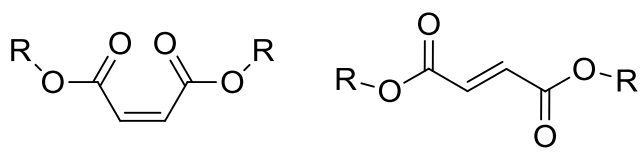


Рисунок 25

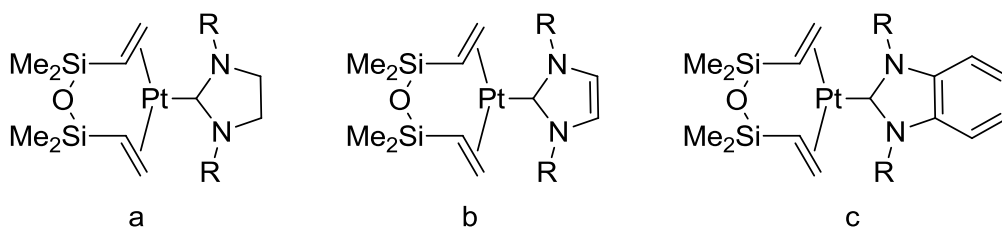
Ингибиторами платиновых катализаторов являются различные ненасыщенные органические соединения, среди которых нитрилы, эфиры, спирты, кетоны, сульфоксиды, фосфины, фосфаты, оксимы, гидропероксиды и др. [12, 23, 66, 68] В промышленных условиях для ингибирования реакций гидросилилирования силоксановых каучуков наиболее часто используются малеаты и фумараты (0.01–10% вес.) [23] (**Рис. 26**). Возможности предотвращения преждевременной вулканизации силоксановых композиций с помощью ингибиторов ограничены, так как в ряде случаев ухудшаются прочностные показатели вулканизатов, а также чрезмерно снижается скорость вулканизации [15].



где R = CH₃, C₂H₅, CH₃CH₂OCH₃, CH(CH₃)CH₂OCH₃, Ph, CH=CH₂.

Рисунок 26

В работе G. Chandra и др. [69] описан вариант увеличения стабильности катализатора Карстедта за счет введения электронодонорных фосфинов в качестве лигандов в структуру комплекса, которые защищают его от образования коллоидной платины. Проблема устойчивости комплекса также может быть решена введением N-гетероциклических карбенов (NHC–Pt(0)) [70–72], которые как σ-донорные лиганды увеличивают электронную плотность на атоме Pt и понижают его активность (**Рис. 27**). При этом образование коллоидной платины практически полностью подавляется [70–72]. Катализаторы типа Marcó (**Рис. 27**) отличаются стабильностью по отношению к гидроксильным, карбонильным, эфирным и эпоксидным группам. Они могут использоваться в производстве силиконовых масел и силоксановых вулканизатов. Достоинством является то, что содержание катализатора не превышает 2.0×10^{-4} моль•л⁻¹ [73].



a: R = мезитил, неопентил, 2,5-диизопропилфенил;

b: R = Me, Ph, циклогексил, ^tBu, адамантил, мезитил;

c: R = Me, Pr, ^tBu, 2-метил-проп-2-енил.

Рисунок 27

Авторы [74] предложили для вулканизации ненасыщенного полидиметилсилоксана и полигидрометилсилоксана модифицированные аналоги катализатора Карстедта, содержащие трис(триорганосилил)фосфитовые лиганды:

$\text{Pt}(\text{DVTMDS})\text{P}(\text{OSiR}_3)_3$, где DVTMDS: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, R_3 : $\text{Si}_7\text{O}_9(\text{}^i\text{Oct})_7$, $\text{}^i\text{Pr}_3$, MePh_2 , Ph_3 , $(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $(\text{OSiMe}_3)_3$ (**Рис. 28**).

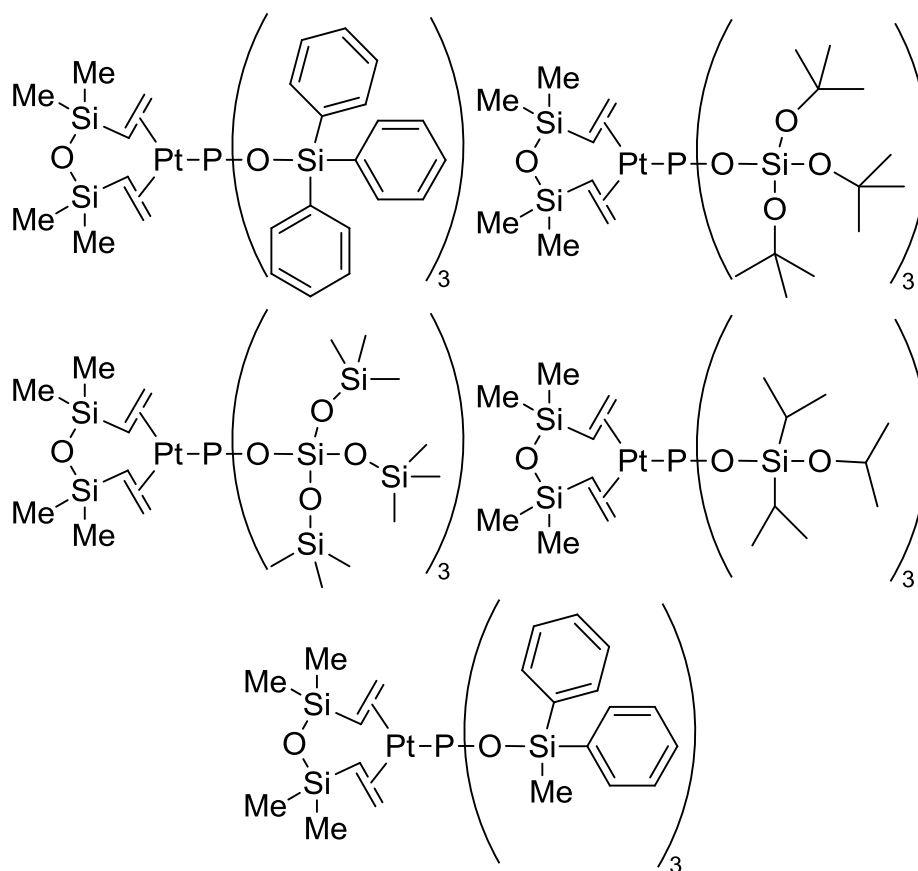


Рисунок 28

Оказалось, что эти комплексы $\text{Pt}(0)$ неактивны при комнатной температуре (вулканизация не происходит более месяца) и катализируют гидросилилирование полидиметилсилоксана с концевыми винильными группами и полигидрометилсилоксана только при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (время вулканизации в среднем (2–5) мин). Процесс вулканизации был изучен с помощью метода ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии). Обнаружено, что температура пика и тепловой эффект реакции при использовании данных катализаторов близки к значениям для системы катализатор Карstedта – диаллилмалеат (ингибитор) и равны $111.7\text{ }^\circ\text{C}$ и $-20.35\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, соответственно. Катализаторы $\text{Pt}(0)$ с трис(триорганосилил)фосфитовыми лигандами использовались в составе реакционной смеси в концентрации 1.0×10^{-5} моль. Авторы полагают, что введение фосфитов с объемными органокремниевыми заместителями в координационную сферу Pt делает металлоцентр менее доступным для

винилполисилоксана. Кроме того, электронодонорный характер триорганокремнийфосфитовых лигандов по сравнению с органозамещенными фосфитами должен стабилизировать шестичленный органометаллический цикл Pt–X–Si–O–Si–X (**Рис. 29**) за счет усиления взаимодействия между платиновым центром и винильными группами дивинилтетраметилдисилоксанового лиганда. Равновесие между обеими формами комплекса сдвинуто влево, поэтому комплексы неактивны при комнатной температуре.

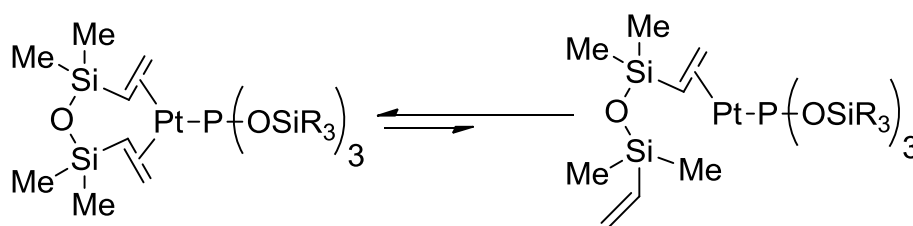


Рисунок 29

В 1998 г. был исследован катализ транс-изомерами *трет*-бутил-, циклогексил- и *n*-октилизотиоцианидов Pt(II) процесса вулканизации полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и сополимера полидиметилсилоксан-метилгидридсилоксан [38]. Обнаружено, что данные изотиоцианиды катализируют вулканизацию исключительно выше 70°C (при 60°C процесс не протекает). Температура, при которой происходит сшивка силоксановых цепей, зависит от природы лиганда изотиоцианида, которая увеличивается в ряду:



Авторы [75] отмечают, что лиганды NHC в катализаторах типа Marcó (**Рис. 27**) можно комбинировать с ингибиторами, такими как дикарбоксиацетилен эфиры, что позволяет получить каталитическую систему для гидросилилирования полиоргановинилсилоксансилоксана и полиорганогидридсилоксана при 60°C.

В 2012 г. в роли катализатора для процесса сшивки полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и полигидросилоксана были предложены фосфиново-ацетиленидные комплексы Pt(II), с общей формулой $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$ (**Рис. 30**). Время вулканизации при комнатной температуре составляет более 15 дней,

однако при нагревании до 100 °С весь процесс протекает за 3–40 минут в зависимости от заместителя в комплексе Pt(II) [76].

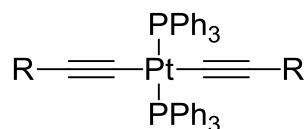


Рисунок 29

Известен катализатор Lamogeaux, представляющий собой (1,5-циклооктадиен)диметилплатину(II) (**Рис. 31**) [77], неактивный при комнатной температуре и «работающий» в интервале (75–150) °С, который, в частности, использовался авторами [78] для прививки полиоксиэтилена к полидиметилсилоксану по реакции гидросилилирования.

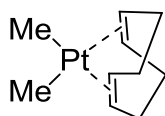


Рисунок 31

На примере комплекса Lamogeaux был предложен метод микрокапсулирования платиновых катализаторов как альтернатива ингибированию (**Рис. 32**) [79]:

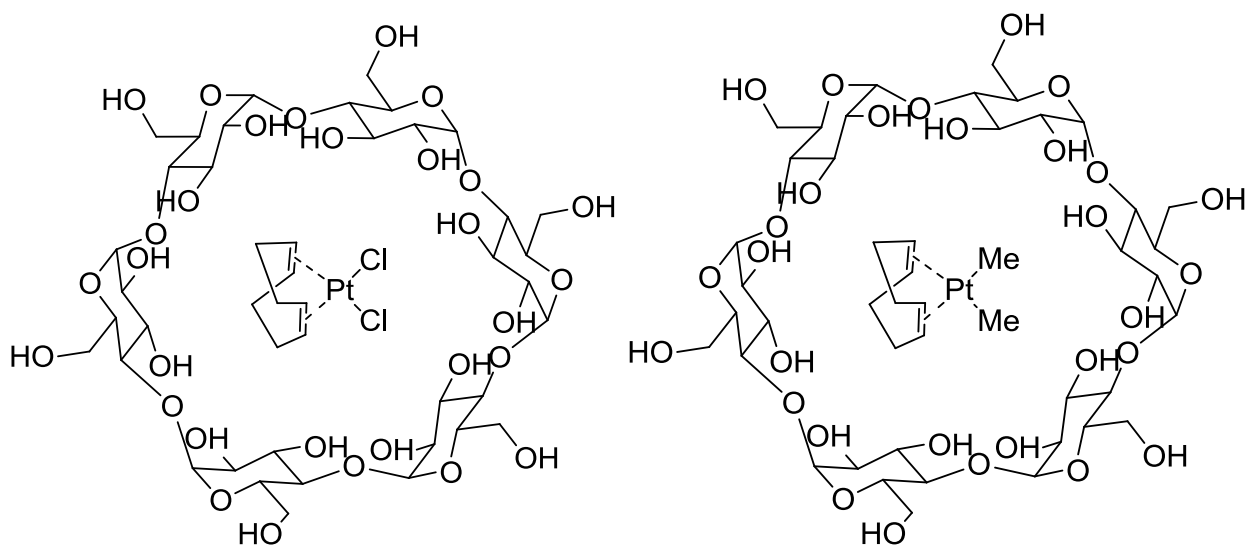


Рисунок 32

С помощью микрокапсул из циклодекстринов можно создавать устойчивые при комнатной температуре композиционные смеси, активирующие платиновый катализатор только при нагревании. Однако низкая растворимость Pt-циклодекстриновых комплексов в органополисилоксановых системах существенно осложняет проведение гидросилилирования.

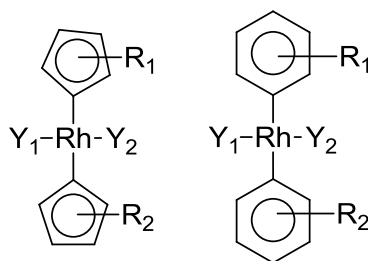
1.3.4.b Другие катализаторы

Наиболее часто используемыми помимо платиновых являются родиевые, иридиевые и рутениевые катализаторы.

Катализатор Wilkinson, представляющий собой $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ [67], показал высокую эффективность в процессе вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования при комнатной температуре, однако в промышленности он практически не используется, что обусловлено, вероятно, его меньшей доступностью и большей стоимостью по сравнению с платиновыми комплексами [23].

Также встречается упоминание о возможности использования соединения $[(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{RhCl}]_2$ в качестве катализатора вулканизации полиметилгидросилоксана и полидиорганосилоксанов, содержащих непредельные группы, по реакции гидросилилирования [80].

Металлоценовые родиевые комплексы (**Рис. 33**) были предложены в качестве катализаторов для вулканизации полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и различных гидридсодержащих полидиорганосилоксанов при температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ для применения в электронике [81]. В рассмотренных каталитических системах время вулканизации варьируется от 2 до 30 минут.



где $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{Alk}, -(\text{CH}_2)_n-\text{COOAlk}_3$
 $\text{Y}_1, \text{Y}_2 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ или отсутствует

Рисунок 33

В патенте А. Fehn и J. Weidinger такие комплексы как $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_4$, $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_3$, $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})$, $\text{RhCl}_3[(\text{R})_2\text{S}]_3$ (где R – алкильный или арильный заместитель) используются для вулканизации полидиорганосилоксанов, содержащих винильную группу, и гидридсодержащих полиорганосилоксанов при производстве литейных форм. Однако, в патенте их влияние на свойства вулканизата не рассматривается [82].

S. Armstrong предложил использовать для вулканизации комплексы вида $\text{Rh}(\text{R}_2\text{S})_3\text{X}_3$, где R – алкильная группа, содержащая не более 8 атомов углерода, фенильная группа или R^1_3SiQ -группа, где Q – дивалентная алифатическая углеводородная группа (1-6 атомов) и R^1 – алкильная группа (1–8 атомов), арильная группа (6-8 атомов) или $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группа, где не более одной группы R^1 является $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - и X – хлор или бром [83].

В патенте С. Sumpter для увеличения времени хранения однокомпонентных систем для вулканизации предлагается использовать в качестве катализатора комплексы включения $[\text{CODRhCl}]$ и $[\text{C}_5\text{H}_6\text{RhCl}]$ в циклодекстринах [84]. Включение комплексов родия в циклодекстрины позволило увеличить время хранения смеси полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами, гидридсодержащего полидиорганосилоксана и катализатора при комнатной температуре.

R. King III описывает возможность применения комплексов вида $\text{L}_1\text{L}_2\text{RhX}$, где X – галоген, L_1 и L_2 – нейтральные лиганды, такие как линейные олефины, циклические олефины, фосфиновые и фосфитовые лиганды, для вулканизации различных полидиорганосилоксанов, содержащих винильные или гидридные группы [85].

M. Heidingsfeldová и M. Šarpa в своих исследованиях в качестве катализаторов для вулканизации коммерческой смеси Rhodorsil RTV 141 (Rhone-Poulenc) использовали комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, $[\text{RhCl}(1,5\text{-COD})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$, $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ и $\text{Rh}(\text{acac})_3$. Вулканизация проводилась при 150 °C, но основной акцент был на степени сшивки готового материала и влиянии растворителя на протекание реакции. Использование данных катализаторов при других температурах не рассматривалось [86].

В. Marciniak с соавторами [87] синтезировал комплексы с силоксидными лигандами $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{OSiMe}_3)]$, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ и $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2(\text{OSiMe}_3)]$ (**Рис. 34**), которые использовались для вулканизации полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и полигидросилоксана при 200°C. Вязкость реакционной смеси, содержащей 2.0×10^{-4} моль•л⁻¹ иридиевого катализатора, не менялась при комнатной температуре в течение нескольких дней. Определены энтальпии реакции, которые составили от -30 до -38 кДж•моль⁻¹ и оказались сопоставимы с каталитической системой состава катализатор Карстедта – диаллилмалеат (ингибитор).

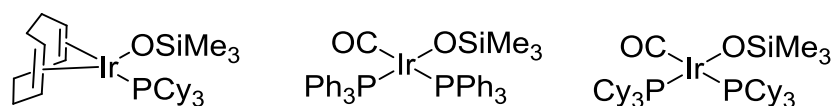


Рисунок 34

S. Burton в качестве катализаторов для вулканизации винилсодержащих полидиорганосилоксанов и гидридсодержащих полисилоксанов при комнатной температуре приводит комплексы вида $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{en})_2]_2$ и $(\text{Ir}(\text{Z})(\text{dien}))_2$, где Z – бром, хлор, иод или алкоксигруппа; en – алкен и dien – циклооктадиен [88].

При использовании комплексов Ru с диметилсульфоксидными лигандами (**Рис. 35**) вулканизация полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и гидридсодержащего силоксанового олигомера при 160 °C протекает за минуту, но при нагреве до 50 °C в случае катализатора **1** реакция завершается только через десять дней [89].

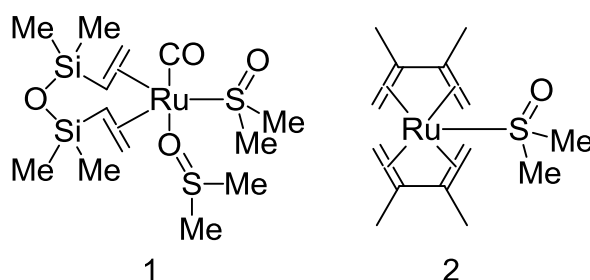


Рисунок 35

Механизм действия рутениевых комплексов отличается от предложенного для соединений Pt и Rh механизма Chalk-Harrod [90]. Вследствие этого рутениевый катализ в реакциях гидросилилирования в силоксановых системах часто сопровождается нежелательными побочными реакциями, такими как дегидрирующее силилирование алкенов (образование винилсиланов) [91, 92], «дегидро-каплинг» триалкилсиланов (образование связей Si-Si), восстановление и изомеризация алкенов. В частности, дегидрирующее силилирование при использовании в качестве катализатора $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ протекает предпочтительнее гидросилилирования [93, 94].

В 2014 г. были исследованы карбонильные комплексы Fe в роли катализаторов вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования [13]. При комнатной температуре они проявляют низкую каталитическую активность, но при нагреве до 150 °C процесс вулканизации занимает от двух до десяти минут в случае использования катализаторов (**Рис. 36, а, б**). Для димерных катализаторов (**Рис. 37, с, d, e**) время вулканизации составляет более четырёх минут.

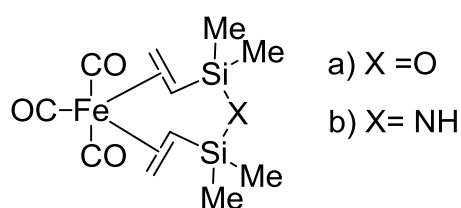


Рисунок 36

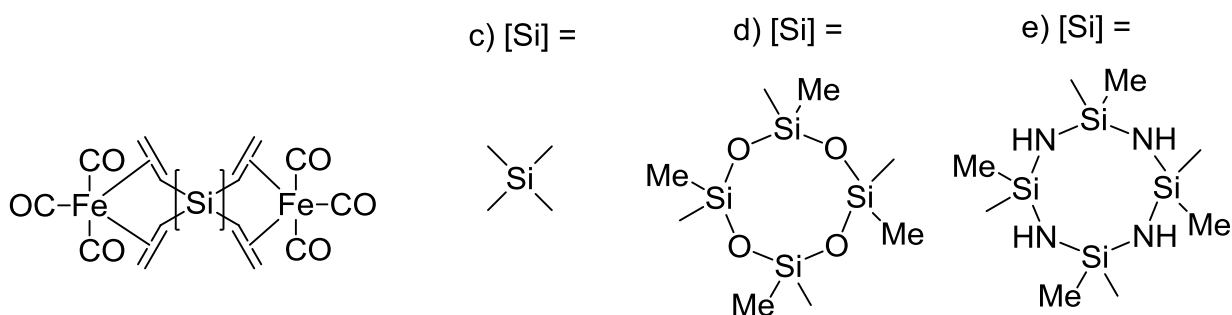


Рисунок 37

В качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксановых систем были предложены комплексы Ni(0) с 1,5-циклооктадиенил и 1,2-

бис(дифенилфосфино)этановыми лигандами (**Рис. 38**). Испытания проводились на полидиметилсилоксане с терминальными винильными группами (вязкость 35 П), в качестве сшивающего агента брали гидридсодержащий полидиметилсилоксан (0.9 wt% Si-H). При комнатной температуре в отсутствие воздуха образцы полностью вулканизируются за 24 часа. На воздухе по истечении суток происходит увеличение вязкости реакционной смеси, но образцы остаются липкими [95].

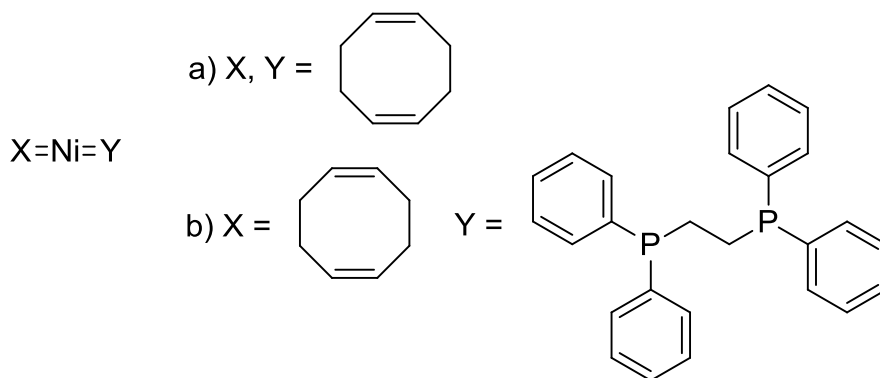


Рисунок 38

Изучено влияние и других комплексов Pd и Ni на процессы гидросилилирования в силоксановых системах [12, 23, 27, 66]. Большинство из этих соединений оказались неприменимыми для полисилоксановых систем из-за быстрого восстановления комплексного соединения до металла, который не катализирует реакцию. Кроме того, растворимость комплексов в силоксанах является существенным ограничением при выборе катализаторов.

Таким образом, реакция каталитического гидросилилирования может быть использована для вулканизации полисилоксанов. Для проведения реакции требуется присутствие винилсодержащего полимера, гидридсодержащего сшивателя и катализатора на основе переходного металла. В качестве винилсодержащего полимера могут выступать полидиорганосилоксан с винильными группами или сополимер полидиметилсилоксана, в том числе с полистиролом. Гидридсодержащий сшиватель обычно низкомолекулярное вещество или олигомер.

Вулканизация может проводиться как при комнатной температуре, так и при нагревании. При комнатной температуре требуется использование двухкомпонентной

системы, в то время как вулканизация при повышенных температурах позволяет использовать однокомпонентную систему.

В промышленности наиболее часто в качестве катализатора гидросилилирования полисилоксанов используется катализатор Карстедта. Из-за того, что он проявляет слишком высокую активность, при вулканизации требуется введение ингибиторов. Иным решением является использование других катализаторов.

В качестве катализаторов вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования было предложено множество соединений Pt, Rh, Ir, Fe и других металлов. Главными проблемами, возникающими при использовании новых комплексов, являются растворимость в полисилоксанах и устойчивость раствора катализатора.

1.4 Заключение

На протяжении последних 10–15 лет наблюдается неугасающий научный и практический интерес к каталитическому гидросилилированию алкенов, в том числе к вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования.

На основании экспериментов по гидросилилированию алкенов с помощью фосфиновых комплексов Pt(II) и Ir(I) был предложен механизм каталитического гидросилилирования, известный как механизм Chalk-Harrod. В некоторых случаях гидросилилирования наблюдалось образование винилсиланов, что привело к созданию модифицированного механизма Chalk-Harrod.

Среди катализаторов гидросилилирования алкенов в литературе преимущественно встречаются соединения металлов платиновой группы. Однако, в то же время разрабатываются каталитические системы на основе других переходных металлов, таких как Fe, Co, Nd и др.

Литературные данные позволяют предположить, что для объяснения вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования можно использовать механизм Chalk-Harrod. В основном в качестве катализатора используются соединения Pt. Однако, часто используемые в промышленности катализаторы Карстедта – комплекс Pt(0), и Speier – комплекс Pt(IV), не обеспечивают контролируемое протекание реакции гидросилилирования, следствием чего является

ухудшение оптических (прозрачность) и механических (прочность, относительная деформация) свойств получаемых вулканизатов. В качестве варианта решения данной проблемы исследователи предлагают новые катализаторы на основе различных переходных металлов, в частности Pt, Rh, Ru, Fe, Ni и Ir.

Большая часть исследований по данной тематике посвящена соединениям Pt. Некоторые из предложенных платиновых катализаторов сходны по структуре с катализатором Карстедта, что объясняется необходимостью обеспечить растворимость катализатора в полисилоксане. Иридиевым и родиевым комплексам посвящено меньше исследований, где они рассматриваются в качестве катализаторов вулканизации полисилоксанов. Комплексы Ir и Rh в основном активны при повышенных температурах, при этом влияние данных соединений на свойства готового силоксанового вулканизата мало изучено.

В связи с этим актуальным является поиск и создание новых катализаторов/каталитических систем, позволяющих проводить контролируемую вулканизацию по реакции гидросилилирования, а также исследование влияния данных каталитических систем на процесс вулканизации и готовый силоксановый вулканизат.

Целью данной работы является поиск новых катализаторов на основе металлов платиновой группы для вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования, обеспечивающих контролируемое протекание процесса, как при комнатной температуре, так и при нагревании, а также улучшенные характеристики получаемых с их помощью силоксановых вулканизатов.

Задачами исследования являются:

1. получение силоксановых вулканизатов с помощью ряда фенилпиридиновых комплексов Ir(III), ацетилацетонатных и фениламинопентаноновых комплексов Rh(I), обеспечивающих эффективное протекание процесса сшивки в широком диапазоне температур;
2. изучение физико-химических и механических характеристик получаемых с помощью фенилпиридиновых комплексов Ir(III), ацетилацетонатных и фениламинопентаноновых комплексов Rh(I) силоксановых вулканизатов;

3. установление влияния структуры, лигандного окружения, природы металлоцентра катализатора на процесс сшивки и свойства получаемых силоксановых вулканизатов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исследование каталитической активности

2.1.1 Используемые вещества

Растворители были очищены по стандартным методикам.

Реагенты для испытания каталитической активности: 0.1 М катализатор Карстедта в полидиметилсилоксане с терминальными винильными группами (Aldrich, США); полидиметилсилоксан с одной терминальной винильной группой (**ПДМС-а**, $M_w = 80000$, $M_n = 33800$, 0.5 wt% $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\eta = 100$ П), полидиметилсилоксан низкой вязкости с одной терминальной винильной группой (**ПДМС-б**, $M_w = 36000$, $M_n = 21000$, 0.96 wt% of $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\eta = 10$ П), сополимеры полидиметилсилоксана и полистирола с различными молекулярными массами (**ПДМС-Ст-а**: $M_w = 61500$, $M_n = 15500$, 0.4 wt% $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $\eta = 220$ П; **ПДМС-Ст-б**: $M_w = 42000$, $M_n = 14000$, 0.4 wt% $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $\eta = 134$ П; **ПДМС-Ст-с**: $M_w = 31000$, $M_n = 11500$, 0.8 wt% $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $\eta = 30$ П; **ПДМС-Ст-д**: $M_w = 31500$, $M_n = 8000$, 0.8 wt% $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $\eta = 30$ П) и поли(диметилсилоксан-со-метилгидросилоксан) с тремя терминальными метильными группами (**ОГС**, $M_w = 8150$, $M_n = 4600$, 0.7 wt% $\equiv\text{Si}-\text{H}$) (ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия).

2.1.2 Методика проведения вулканизации по реакции гидросилилирования

Вулканизацию **ПДМС-а** и **ОГС** проводят в присутствии **Rh-1** при комнатной температуре (20–25) °С. Компоненты А и Б в соотношении 1:1 смешивают в алюминиевых чашках или стеклянных чашках Петри. Концентрация катализатора составляет $(1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-5})$ моль·л⁻¹.

Время жизни определяют как время, за которое вязкость реакционной смеси увеличивается примерно в два раза [74].

Время вулканизации определяют как период времени от смешивания одинаковых количеств компонентов А и Б при комнатной температуре или при нагревании до получения твёрдого материала.

Компонент А: рассчитанные количества катализатора, растворённые в CH_2Cl_2 , добавляют к **ПДМС-а**. Смесь перемешивают и сушат под вакуумом при 30 °С в течение суток.

Компонент Б: **ОГС** добавляют к **ПДМС-а** в соотношении 1:5 по массе, смесь перемешивают.

Соотношение компонентов А и Б в реакционной смеси составляет 1:1; концентрация катализаторов равна (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-5}) моль•л⁻¹.

При вулканизации с помощью других катализаторов используют аналогичную методику.

При использовании катализатора Карстедта в растворе полидиметилсилоксана компонент А используют без дополнительной выдержки под вакуумом.

В случае использования в качестве катализатора **Ir-(1–6)** после смешения компонентов А и Б реакционную смесь помещают в термостат, нагретый до необходимой температуры (80–180 °С).

При использовании **ПДМС-Ст** методика аналогична, но используют другую пропорцию смеси полимера и **ОГС** в компоненте Б, при котором соотношение винильных групп к гидридным составляет 1:3. В случае **ПДМС-Ст-а** и **ПДМС-Ст-б** используется пропорция 6:1, в случае **ПДМС-Ст-с** и **ПДМС-Ст-d** соотношение 3:1.

Соотношение винильных и гидридных групп рассчитывают следующим образом: долю **ПДМС** или **ПДМС-Ст** в смеси умножают на массовую долю винильных групп и делят на молярную массу винильной группы (27 г•моль⁻¹). Для **ОГС** рассчитывают аналогично с учётом того, что массовая доля гидридных групп равна 0.007 и молярная масса 1 г•моль⁻¹.

За процессом вулканизации следили с помощью метода ДСК на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Условия съёмки: охлаждение от 25 до –10 °С, нагрев от –10 до 250 °С и затем охлаждение от 280 до 25 °С (10 °С•мин⁻¹); все эксперименты проводились дважды для каждого теста.

2.1.3 Исследование каталитической активности иридиевых катализаторов

Комплексы **Ir-1** и **Ir-6** были получены по ранее описанным методикам [96, 97].

2.1.3.a Синтез изоцианидных комплексов иридия

Комплекс **Ir-1** (60 мг, 0.056 ммоль) растворяют в CH₂Cl₂ (10 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона. К раствору комплекса по каплям добавляют раствор изоцианида CNXyl или CNMes (0.113 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл). Смесь перемешивают

при комнатной температуре 3 часа с образованием жёлтого раствора. Растворитель выпаривают при (20–25) °С под вакуумом, оставшееся твёрдое вещество промывают диэтиловым эфиром (два раза по 5 мл) и высушивают на воздухе при комнатной температуре.

2.1.3.b Синтез диизоцианидных комплексов иридия

Смесь комплекса **Ir-2** или **Ir-3** (0.03 ммоль) и AgCF_3SO_3 (0.03 ммоль, 7.7 мг) растворяют в CH_2Cl_2 (5 мл). По капельно приливают раствор CNXyl или CNMes (0.03 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл). Реакционная смесь перемешивается 24 часа при комнатной температуре с получением жёлтого раствора с белым осадком, которые центрифугируют и отделяют друг от друга. Осадок высушивают при (20–25) °С под вакуумом, а затем промывают диэтиловым эфиром (два раза по 5 мл) и высушивают на воздухе при комнатной температуре.

2.1.4 Исследование каталитической активности родиевых катализаторов

Комплекс **Rh-1** был получен из коммерческих источников (Aldrich, США).

Комплексы **Rh-3**, **Rh-4** и **Rh-6** были получены по ранее описанным методикам [98–100].

2.1.4.a Синтез комплексов (3-хлороацетилацетонато)дикарбонилродий(I) и (дифенилацетилацетонато)дикарбонилродий(I)

$\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (11 мг, 0.043 ммоль) растворяют в диметилформамиде (2 мл) и перемешивают 30 мин. В охлаждённый раствор добавляют 3-хлороацетилацетон или 1,5-дифенилацетилацетон (0.0512 ммоль). Получившийся комплекс осаждают холодной водой и центрифугируют. Затем вещество перекристаллизовывают в ацетоне.

2.2 Исследование термических характеристик силоксановых вулканизатов

Термогравиметрические испытания проводятся на приборе NETZSCH TG 209F1 Libra: 2 мг образца помещают в платиновый тигель, который затем нагревают от комнатной температуры до 800 °С со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ под током аргона (50 мл/мин) или на воздухе.

2.3 Исследование механических характеристик силоксановых вулканизатов

На разрывной машине Zwick Proline Z005 испытания проводят по 5 раз для каждого теста. ГОСТ ISO 34.

2.4 Исследование набухания силоксановых вулканизатов

Вулканизат (0.1 г, цилиндрический диск диаметром 10 мм и толщиной 1 мм) на основе **ПДМС** и **ОГС**, полученный с использованием родиевого или иридиевого катализатора, взвешивают для определения начальной массы в сухом состоянии (m_0), затем выдерживают в толуоле в течение суток. Образец извлекают, осторожно протирают, чтобы избавиться от растворителя на поверхности, и сразу взвешивают (m_1). Степень набухания вычисляется по формуле:

$$\alpha(\%) = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100$$

3 Обсуждение и результаты

3.1 Объекты исследования и мониторинг

Исследован процесс вулканизации полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами (**ПДМС**) и его сополимеров с полистиролом (**ПДМС-Ст**) и гидридсодержащего олигомера (**ОГС**) по реакции гидросилилирования (**Рис. 39, 40**) при температурах (20–180) °С в присутствии родиевых и иридиевых катализаторов.

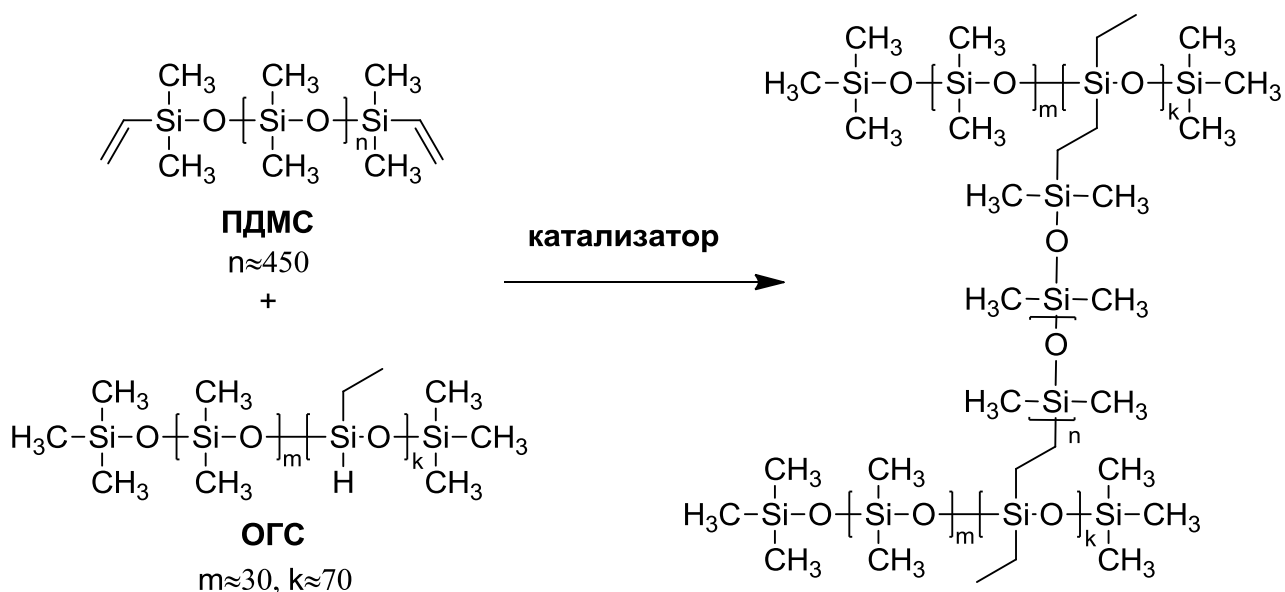
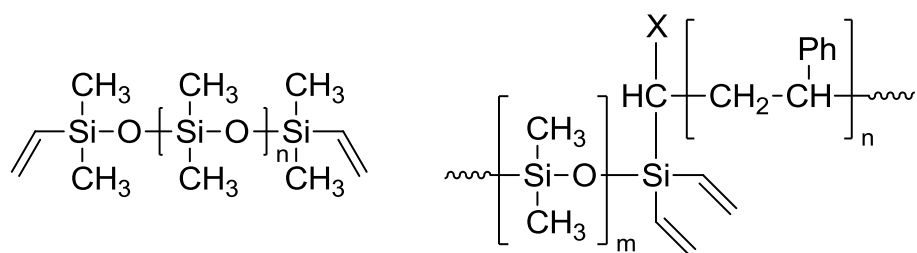


Рисунок 39. Схема вулканизации на примере полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами (**ПДМС**) и гидридсодержащего олигомера (**ОГС**). В качестве катализатора использовались **Ir-(1–6)** и **Rh-(1–8)**.

В качестве катализаторов были использованы две линейки комплексов: дикарбонильные комплексы Rh(I) **Rh-(1–8)** (**Рис. 41**) и комплексы Ir(III) **Ir-(1–6)** (**Рис. 42**) в концентрационном диапазоне, равном $(1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-5})$ моль·л⁻¹.

За процессом вулканизации **ПДМС** или **ПДМС-Ст** и **ОГС** по реакции гидросилилирования в присутствии катализаторов следили визуально, а также с помощью ДСК.



ПДМС

a: $M_w = 80000$ $M_n = 33800$

b: $M_w = 36000$ $M_n = 21000$

ПДМС-Ст

a: $M_w = 61500$ $M_n = 15500$

b: $M_w = 42000$ $M_n = 14000$

c: $M_w = 31000$ $M_n = 11500$

d: $M_w = 31500$ $M_n = 8000$

Рисунок 40. Структурные формулы полимеров **ПДМС** и **ПДМС-Ст**,

используемых в вулканизации по реакции гидросилилирования.

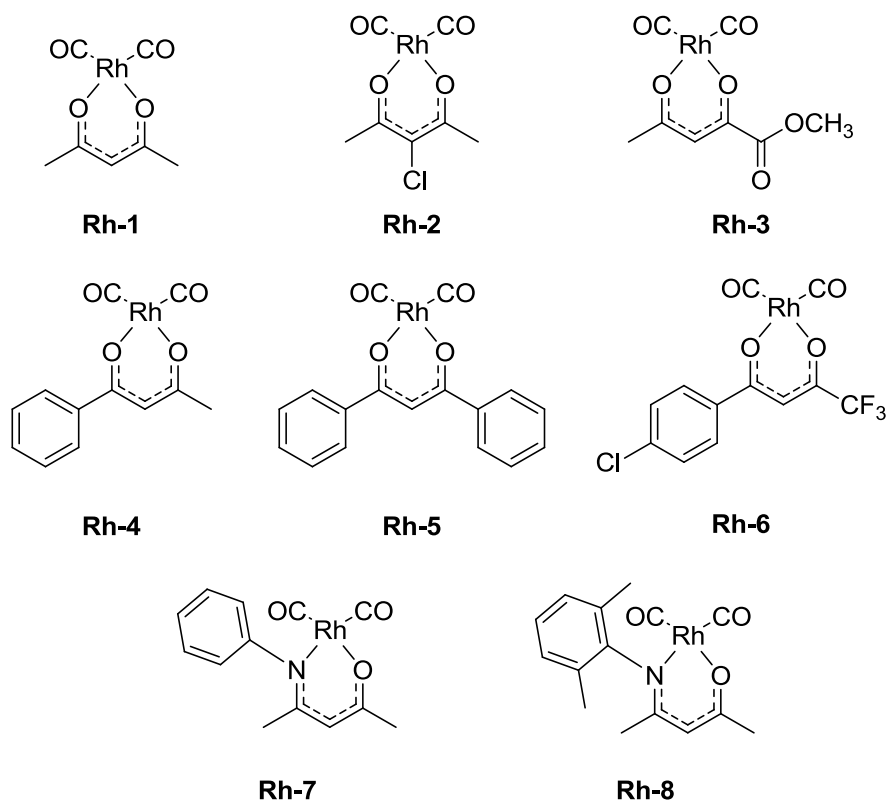


Рисунок 41. Родиевые комплексы **Rh-(1–8)**, используемые в вулканизации

ПДМС или **ПДМС-Ст** и **ОГС** по реакции гидросилилирования.

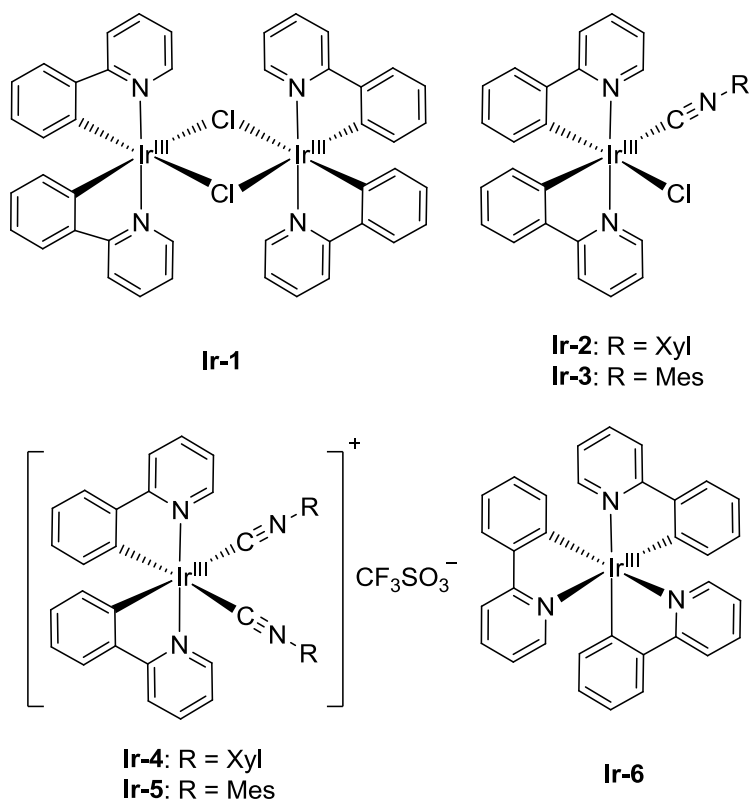


Рисунок 42. Иридиевые комплексы **Ir-(1–6)**, используемые в вулканизации ПДМС или ПДМС-Ст и ОГС по реакции гидросилилирования.

Каталитическая активность комплексов **Rh-(1–8)** и **Ir-(1–6)**, свойства вулканизатов, полученных с их помощью, сравнивались с катализатором Карstedта, используемым в промышленности.

3.2 Каталитическая активность иридиевых катализаторов

Гидросилилирование ПДМС-а (Рис. 40) и ОГС с использованием комплексов Ir(III) **Ir-(1–6)** в качестве катализатора изучалось при нагревании (80–180) °С в диапазоне концентраций катализатора (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-5}) моль•л⁻¹. Времена вулканизации ($\tau_{\text{вулк}}$), определённые в различных условиях, приведены в Табл. 1.

Оптимальная концентрация иридиевых катализаторов для сшивки ПДМС-а и ОГС составляет (1.0×10^{-4} – 1.0×10^{-5}) моль•л⁻¹. Оптимальная температура процесса равна (150–180) °С. При концентрации **Ir-2**, равной 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹, $\tau_{\text{вулк}}$ составляет 15 мин при 180 °С и 20 мин при 150 °С, тогда как при 80 °С процесс вулканизации протекает за 25 ч (Табл. 1). Установлено, что катализаторы **Ir-(1–6)** неактивны при температурах ниже 80 °С.

Согласно данным ДСК средняя температура начала пика (Рис. 43) для **Ir-2** (1.0×10^{-4} моль•л⁻¹) составляет 140 °С, температура пика равна 155 °С. Среднее значение энтальпии составляет –0.76 Дж•г⁻¹. Для **Ir-3** наблюдаются аналогичные зависимости ДСК.

Из Табл. 1 видно, что активность катализатора зависит от лигандного окружения иридиевого комплекса. Самой активной является пара комплексов **Ir-2** и **Ir-3**, в структуре которых содержатся изоцианидный и хлоридный заместители (Рис. 42). Пара комплексов **Ir-4** и **Ir-5** менее активна. Вероятно, два изоцианидных лиганда в их структуре создают стерические препятствия для реализации каталитического цикла, что затрудняет протекание реакции гидросилилирования [12, 23].

Катализаторы **Ir-1** и **Ir-6** при 125 °С затруднены стерически, но при этом более активны, чем **Ir-4** и **Ir-5**. С увеличением температуры активность повышается быстрее, чем в случае других катализаторов: при 180 °С времена вулканизации такие же как у **Ir-2** и **Ir-3**. Так как в случае **Ir-1** и **Ir-6** высокая температура значительно увеличивает каталитическую активность, то, очевидно, при нагревании увеличивается скорость образования истинного катализатора, который участвует в каталитическом цикле [87].

Установлено, что вязкость полимеров влияет на процесс сшивки. При использовании полимера с более низкой вязкостью (ПДМС-**b**; 10 П вместо 100 П) при 150 °С в случае **Ir-(4–6)** время вулканизации увеличивается (Табл. 1). Влияние

низкой вязкости полимера слабо проявляется в случае соединений **Ir-2** и **Ir-3** вследствие высокой активности комплексов в данных условиях.

Таблица 1. Параметры вулканизации ПДМС и ОГС по реакции гидросилилирования в присутствии катализаторов **Ir-(1–6)**.

Катализатор	$C_{\text{катализатор}}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\tau_{\text{вулк}}$ при 80 °С, ч	$\tau_{\text{вулк}}$ при 100°С, ч	$\tau_{\text{вулк}}$ при 125 °С, ч	$\tau_{\text{вулк}}$ при 150 °С, мин	$\tau_{\text{вулк}}$ при 180 °С, мин	$\tau_{\text{вулк}}$ при 150 °С, ч
		ПДМС-а (100 П)					ПДМС-б (10 П)
Ir-1	1.0×10^{-3}	24 (без отверждения)	19	3	50	15	—
	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	24 (без отверждения)	5	100	45	—
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	24 (без отверждения)	6.5	130	95	—
Ir-2	1.0×10^{-3}	25	4	0.5	20	10	—
	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	6	1.2	50	15	0.8
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	12	2.5	70	30	—
Ir-3	1.0×10^{-3}	18	3	0.5	15	10	—
	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	5	1.2	45	15	0.8
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	11	1.8	70	30	—
Ir-4	1.0×10^{-3}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	3.5	75	15	—

	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	5	107	20	3.5
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	7.5	137	45	–
Ir-5	1.0×10^{-3}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	10	147	25	–
	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	10.5	147	30	3
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	11	167	50	–
Ir-6	1.0×10^{-3}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	4.5	20	5	–
	1.0×10^{-4}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	6.5	45	5	2.5
	1.0×10^{-5}	24 (без отверждения)	34 (без отверждения)	17	240	25	–

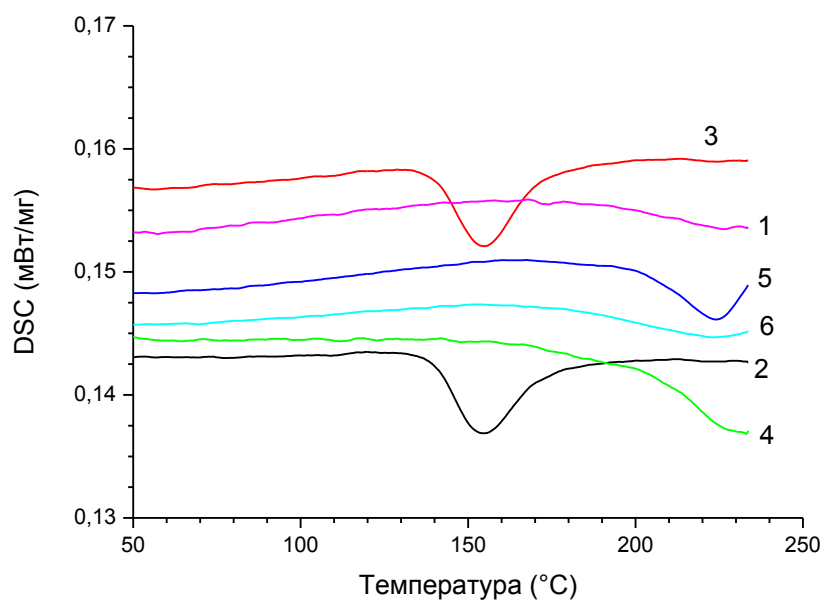


Рисунок 43. ДСК кривые вулканизации ПДМС-а и ОГС в присутствии различных иридиевых катализаторов ($C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль·л⁻¹). 1 – Ir-1; 2 – Ir-2; 3 – Ir-3; 4 – Ir-4; 5 – Ir-5; 6 – Ir-6.

Таким образом, иридиевые комплексы **Ir-(1–6)** проявляют каталитическую активность в вулканизации **ПДМС-а** и **ОГС** по реакции гидросилилирования только при температурах выше 80 °С. Смеси иридиевых катализаторов с **ПДМС-а** и **ОГС** устойчивы на воздухе. Испытания ДСК и времени вулканизации показывают, что каталитическая активность иридиевых комплексов не меняется как минимум на протяжении одного года хранения при 20 °С. В зависимости от строения иридиевого комплекса, варьируется его каталитическая активность: **Ir-2** и **Ir-3**, вероятно, более активны за счёт того, что наименее стерически затруднены. Время вулканизации меняется при изменении концентрации и температуры: чем больше температура и концентрация, тем время вулканизации меньше. Использование **ПДМС-б**, имеющего более низкую вязкость, не влияет на время вулканизации по реакции гидросилилирования при использовании **Ir-2**, но в случае **Ir-6** время вулканизации увеличивается в 3 раза. В отличие от катализатора Карстедта [12, 23], комплексы **Ir-(1–6)** не требуют использования ингибиторов.

3.3 Каталитическая активность родиевых катализаторов

3.3.1 Каталитическая активность родиевых катализаторов при вулканизации полидиметилсилоксана

Испытания катализаторов на основе Rh(I) **Rh-(1–8)** проводились при температуре 21 °С в концентрационном интервале (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-5}) моль·л⁻¹. Время жизни и время вулканизации представлены в **Табл. 2**.

Каталитическая активность **Rh-(1–8)** в реакции гидросилилирования **ПДМС-а** и **ОГС** зависит от природы лигандного окружения родиевых комплексов. Среди комплексов с замещёнными ацетилацетонатными лигандами наиболее реакционноспособным является **Rh-1**. Соединения **Rh-3** и **Rh-4** проявляют меньшую активность, чем **Rh-1**, что обусловлено, очевидно, наличием электроноакцепторных заместителей (ароматическая и сложноэфирная группы, соответственно) [101]. **Rh-5** пространственно более затруднён, что приводит к уменьшению каталитической активности. Наименьшую активность проявляет комплекс **Rh-6**, у которого в составе имеются сильные электроноакцепторные атомы фтора. Соблюдается общая закономерность: чем больше электроноакцепторных групп в ацетилацетонатном

лиганде, тем больше смещается электронная плотность [101], и тем менее активен катализатор.

По сравнению с катализатором Карстедта [12, 23], комплекс **Rh-1** проявляет большую каталитическую активность: при концентрации 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹ его время вулканизации составляет 72 минуты вместо 6 часов (**Табл. 2**).

Комплексы **Rh-7** и **Rh-8** в отличие от **Rh-(1–6)** имеют в своём составе фениламинопентаноновый лиганд. Они проявили каталитическую активность, близкую к комплексу **Rh-1**. При концентрации 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹ для **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** времена вулканизации составили 5, 7 и 10 минут, соответственно.

Таким образом, родиевые катализаторы **Rh-(1–8)** позволяют проводить вулканизацию при 21 °С. Электроноакцепторные заместители (сложноэфирные, фенильные группы) в составе лигандов уменьшают каталитическую активность. Наибольшую активность проявили комплексы **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8**. Исследованные комплексы **Rh-(1–8)** являются хорошей альтернативой катализатору Карстедта, так как обладают высокой каталитической активностью в вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования.

Таблица 2. Параметры вулканизации ПДМС-а и ОГС по реакции гидросилилирования в присутствии катализаторов **Rh-(1–8)** и катализатора Карстедта при 21 °С.

Катализатор	$C_{\text{катализатор}}$, моль•л ⁻¹	$\tau_{\text{жизни}}$, МИН	$\tau_{\text{вулк}}$, МИН
Rh-1	1.0×10^{-3}	1	3
	1.0×10^{-4}	2	5
	5.0×10^{-5}	3	10
	1.0×10^{-5}	5	72
	1.0×10^{-6}	–	> 2 месяца (без отверждения)
Rh-2	1.0×10^{-3}	<2	4
	1.0×10^{-4}	5	10
	1.0×10^{-5}	20	> 3 суток (без отверждения)

Rh-3	1.0×10^{-3}	3	7
	1.0×10^{-4}	5	9
	1.0×10^{-5}	6	90
Rh-4	1.0×10^{-3}	2	5
	1.0×10^{-4}	4	8
	1.0×10^{-5}	11	90
Rh-5	1.0×10^{-3}	4	7
	1.0×10^{-4}	6	10
	1.0×10^{-5}	45	1440
Rh-6	1.0×10^{-3}	3	12
	1.0×10^{-4}	5	38
	1.0×10^{-5}	–	> 3 суток (без отверждения)
Rh-7	1.0×10^{-3}	0.7	1
	1.0×10^{-4}	2	7
	1.0×10^{-5}	–	> 2 месяца (без отверждения)
Rh-8	1.0×10^{-3}	2	4
	1.0×10^{-4}	7	10
	1.0×10^{-5}	40	2 суток
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-3}	30 с	0.7
	1.0×10^{-4}	45 с	1.7
	1.0×10^{-5}	3	360

3.3.2 Каталитическая активность родиевых катализаторов при вулканизации сополимеров полидиметилсилоксана и полистирола

Вулканизация ПДМС-Ст и ОГС проводилась только на родиевых комплексах, так как они в отличие от иридиевых не требуют нагревания и обладают более высокой каталитической активностью.

Катализаторы **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** оказались наиболее активными при вулканизации ПДМС-а и ОГС, поэтому с помощью данных катализаторов была

проведена вулканизация **ПДМС-Ст** и **ОГС** (Таблица 3). Концентрация катализатора во всех случаях составила 1.0×10^{-3} моль•л⁻¹.

Таблица 3. Параметры вулканизации **ПДМС-а**, **ПДМС-Ст** и **ОГС** по реакции гидросилилирования в присутствии катализаторов **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** при 21 °С. $C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-3}$, моль•л⁻¹.

Катализатор	$\tau_{\text{вулк}}$, МИН				
	ПДМС-а	ПДМС-Ст-а	ПДМС-Ст-б	ПДМС-Ст-с	ПДМС-Ст-д
Rh-1	3	12	10	16	12
Rh-7	1	3	9	15	12
Rh-8	4	23	10	15	12

Комплексы **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** проявили меньшую каталитическую активность, чем при вулканизации **ПДМС-а**. Так, при вулканизации **ПДМС-а** с помощью комплекса **Rh-1** время вулканизации составило 3 минуты, а в случае **ПДМС-Ст** реакция протекала за 10–16 минут. Данные отличия в активности объясняются меньшим содержанием винильных групп по сравнению с **ПДМС-а** у **ПДМС-Ст-а** и **ПДМС-Ст-б** (0.5, 0.4 и 0.4 wt% соответственно) и меньшей вязкостью по сравнению с **ПДМС-а** в случае **ПДМС-Ст-с** и **ПДМС-Ст-д** (100, 30 и 30 П соответственно). В случае **ПДМС-Ст-(b-d)** комплексы **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** проявили одинаковую каталитическую активность. В процессе вулканизации **ПДМС-Ст-а** по реакции гидросилилирования наиболее активным оказался катализатор **Rh-7**: время вулканизации составило 3 минуты. При концентрации катализатора 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹ во всех случаях вулканизация протекала более месяца.

Родиевые катализаторы могут быть использованы для вулканизации сополимеров полидиметилсилоксана и полистирола **ПДМС-Ст** при комнатной температуре. При этом время вулканизации возрастает по сравнению с вулканизацией полидиметилсилоксана **ПДМС** в 3–5 раз. Уменьшение каталитической активности

объясняется меньшим содержанием винильных групп и меньшей вязкостью ПДМС-Ст.

3.4 Свойства силоксановых вулканизатов, полученных с помощью комплексов иридия и родия

При использовании **Ir-(1–6)** или **Rh-(1–8)** образцы не содержат пузырьков или других структурных дефектов. Вулканизаты устойчивы к действию света и кислорода воздуха: при хранении более года не наблюдается видимых изменений в образцах.

3.4.1 Термические характеристики силоксановых вулканизатов

Комплексы **Ir-(1–6)** увеличивают термическую устойчивость вулканизатов на основе ПДМС-а и ОГС (Табл. 4). По сравнению с катализатором Карстедта, температура начала разложения у силоксанового вулканизата, полученного с помощью **Ir-1** и **Ir-2**, возрастает на (35–45) °С в аргоне (Рис. 44). На воздухе эффект более выражен (Рис. 45): температура начала разложения при использовании **Ir-(1–6)** увеличивается на (80–115) °С. Остаточные массы силоксановых вулканизатов, полученных с помощью **Ir-(1–6)**, после нагрева до 800 °С составили (3–7)% в аргоне и (51–54)% на воздухе. С практической точки зрения более значимым является увеличение термической устойчивости силоксанового вулканизата на воздухе, так как большинство применений данного материала происходит в воздушной среде.

Большие различия в результатах на воздухе и в атмосфере аргона обусловлены механизмом термического распада. Согласно литературным данным [102] кислород катализирует деполимеризацию полидиметилсилоксанов до летучих циклических олигомеров, что приводит к температуре начала разложения более низкой, чем в аргоне. Остаточная масса состоит из мелкого порошка оксида кремния, и её увеличение обусловлено поглощением кислорода из среды [102].

Таблица 4. Термическая устойчивость силоксановых вулканизатов, полученных с помощью **Ir-(1–6)** на основе **ПДМС-а** и **ОГС**.

Катализатор	$S_{\text{катализатора}},$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$T_{1\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Остаточная масса, %
В аргоне						
Ir-1	1.0×10^{-5}	355	470	505	590	4
Ir-2	1.0×10^{-5}	365	485	525	605	6
Ir-3	1.0×10^{-5}	325	470	505	585	3
Ir-4	1.0×10^{-5}	325	445	480	580	3
Ir-5	1.0×10^{-5}	280	440	495	570	5
Ir-6	1.0×10^{-5}	295	415	490	580	7
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-5}	320	425	465	540	1
На воздухе						
Ir-1	1.0×10^{-5}	305	365	425	—	51
Ir-2	1.0×10^{-5}	315	360	400	—	53
Ir-3	1.0×10^{-5}	315	350	400	—	52
Ir-4	1.0×10^{-5}	305	355	415	—	53
Ir-5	1.0×10^{-5}	310	350	380	—	54
Ir-6	1.0×10^{-5}	280	350	415	—	52
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-5}	200	285	345	485	48

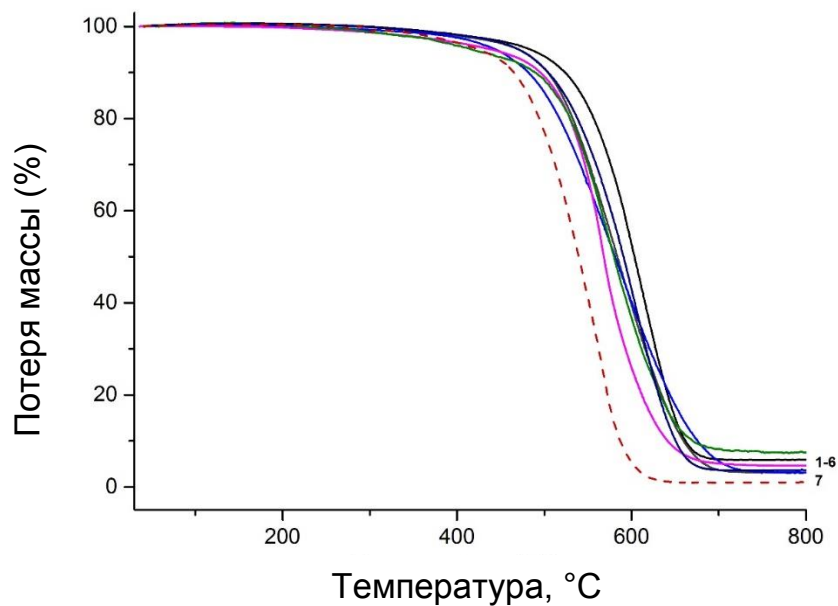


Рисунок 44. Влияние природы иридиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС в атмосфере аргона (вулканизация при 150 °C, $C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). 1 – Ir-6; 2 – Ir-2; 3 – Ir-5; 4 – Ir-1; 5 – Ir-4; 6 – Ir-3; 7 – катализатор Карстедта.

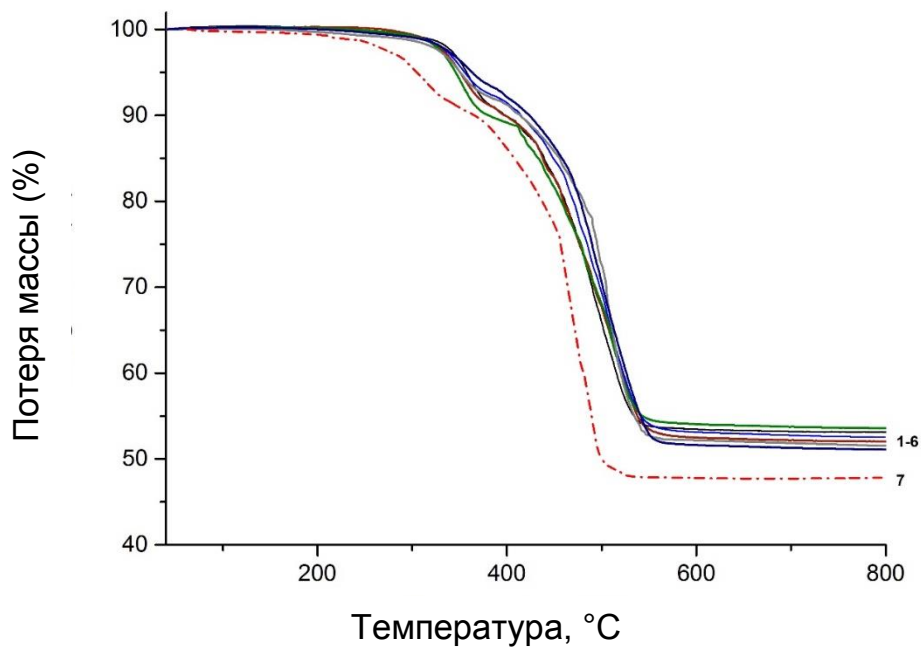


Рисунок 45. Влияние природы иридиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС на воздухе (вулканизация при

150 °C, $C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-5}$ моль•л⁻¹). 1 – **Ir-5**; 2 – **Ir-2**; 3 – **Ir-4**; 4 – **Ir-3**; 5 – **Ir-6**; 6 – **Ir-1**; 7 – катализатор Карстедта.

Термическая устойчивость силоксановых вулканизатов, полученных на основе **ПДМС-а** и **ОГС**, зависит от температуры, при которой проводится вулканизация (**Рис. 46, Табл. 5**). Вулканизаты, полученные при более высоких температурах, имеют большие температуры начала разложения и большие остаточные массы. Изменение температуры вулканизации в присутствии **Ir-4** со 125 до 180 °C увеличивает температуру начала разложения полученного вулканизата на 10 °C и остаточную массу на 5%. Очевидно, при более высоких температурах сшивка происходит более «частая», что отражается на термостойкости образцов.

Увеличение концентрации иридиевого катализатора при вулканизации **ПДМС-а** и **ОГС** влияет на протекание процесса сшивки: при использовании концентраций 1.0×10^{-5} и 1.0×10^{-3} моль•л⁻¹ температура начала разложения на воздухе составляет 301 и 310 °C, соответственно. (**Рис. 46, Табл. 5**)

С учётом предполагаемых механизмов термической деструкции [102], данные результаты могут свидетельствовать о том, что увеличение температуры, при которой проводится вулканизация, и увеличение концентрации катализатора, приводит к большей степени сшивки и повышению термической устойчивости силоксанового вулканизата [103].

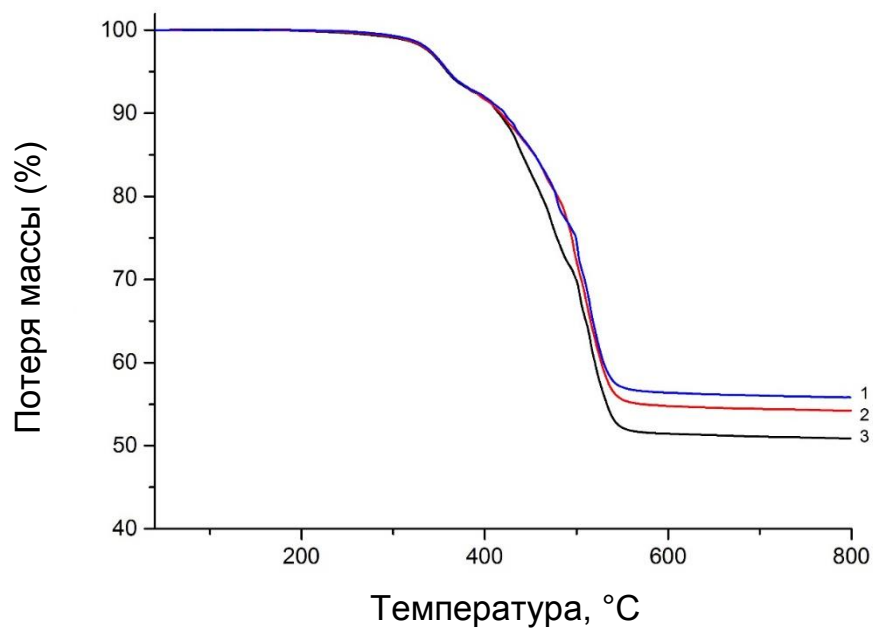


Рисунок 46. Влияние температуры вулканизации на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС на воздухе (**Ir-4**, $C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль•л⁻¹). 1) 180 °C; 2 – 150 °C; 3 – 125 °C.

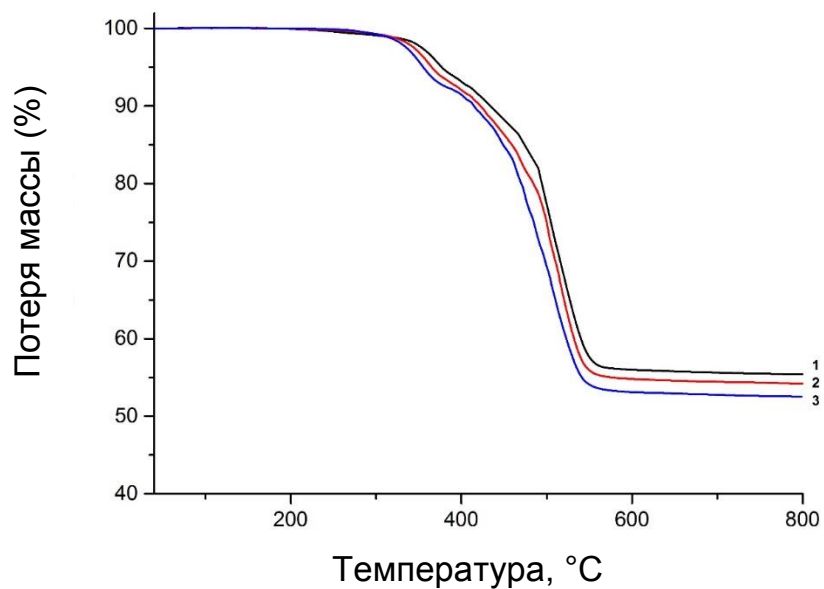


Рисунок 47. Влияние концентрации иридиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС на воздухе (**Ir-4**, вулканизация при 150 °C). 1 – 1.0×10^{-3} моль•л⁻¹; 2 – 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹; 3 – 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹.

Таблица 5. Влияние концентрации катализатора и температуры вулканизации на термическую устойчивость вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС на воздухе.

Катализатор	$C_{\text{катализатор}},$ моль•л ⁻¹	T _{1%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	Остаточная масса, %
Ir-4 (125 °C)	1.0×10^{-4}	305	359	416	51
Ir-4 (150 °C)	1.0×10^{-3}	310	360	417	54
	1.0×10^{-4}	309	355	415	53
	1.0×10^{-5}	301	330	390	52
Ir-4 (180 °C)	1.0×10^{-4}	315	360	425	56

Родиевые катализаторы **Rh-1**, **Rh-2** и **Rh-5** увеличивают температуру начала разложения силоксанового вулканизата на воздухе на (85–115) °C по сравнению с катализатором Карстедта (**Табл. 6, Рис. 48–51**). Остаточная масса при 800 °C больше (50–58%), чем при использовании катализатора Карстедта (48%).

При уменьшении концентрации **Rh-1**, **Rh-2** с 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹ до 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹ температура начала разложения увеличивается и в атмосфере аргона, и на воздухе. При этом остаточная масса в атмосфере аргона с уменьшением концентрации уменьшается, а на воздухе увеличивается. На основании этих данных можно предположить, что родиевые катализаторы увеличивают образование термически устойчивых продуктов на воздухе, но уменьшают в атмосфере аргона.

Таблица 6. Термическая устойчивость силоксановых вулканизатов на основе **ПДМС-а** и **ОГС**, полученных с помощью **Rh-1, Rh-2** и **Rh-5**.

Катализатор	$C_{\text{катализатор}},$ моль \cdot л $^{-1}$	$T_{1\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Остаточная масса, %
В аргоне						
Rh-1	1.0×10^{-4}	275	455	505	580	1.8
	1.0×10^{-5}	290	415	475	560	1.3
Rh-2	1.0×10^{-4}	295	465	520	595	1.8
	1.0×10^{-5}	300	415	475	555	0.5
Rh-5	1.0×10^{-4}	290	405	460	550	0.7
	1.0×10^{-5}	310	425	480	550	0.3
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-5}	320	425	465	540	1
На воздухе						
Rh-1	1.0×10^{-4}	315	365	425	650	50
	1.0×10^{-5}	315	360	420	—	52
Rh-2	1.0×10^{-4}	300	365	425	—	53
	1.0×10^{-5}	310	355	420	—	58
Rh-5	1.0×10^{-4}	310	360	420	—	56
	1.0×10^{-5}	285	350	415	550	47
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-5}	200	285	345	485	48

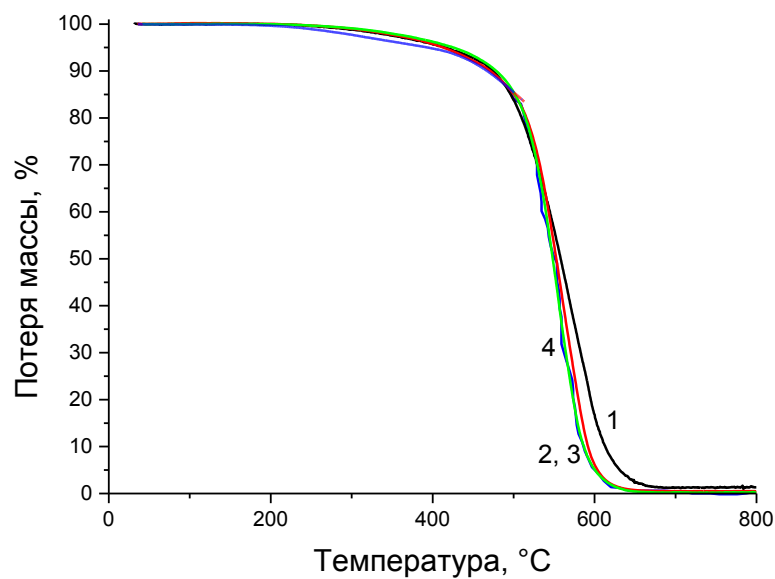


Рисунок 48. Влияние природы родиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС в атмосфере аргона ($C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). 1 – Rh-1; 2 – Rh-2; 3 – Rh-5; 4 – катализатор Карстедта.

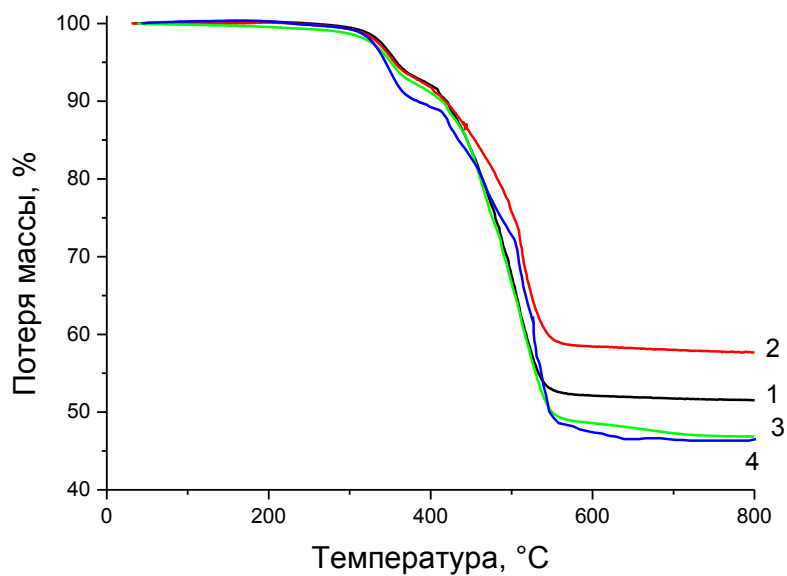


Рисунок 49. Влияние природы родиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе ПДМС-а и ОГС на воздухе ($C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). 1 – Rh-1; 2 – Rh-2; 3 – Rh-5; 4 – катализатор Карстедта.

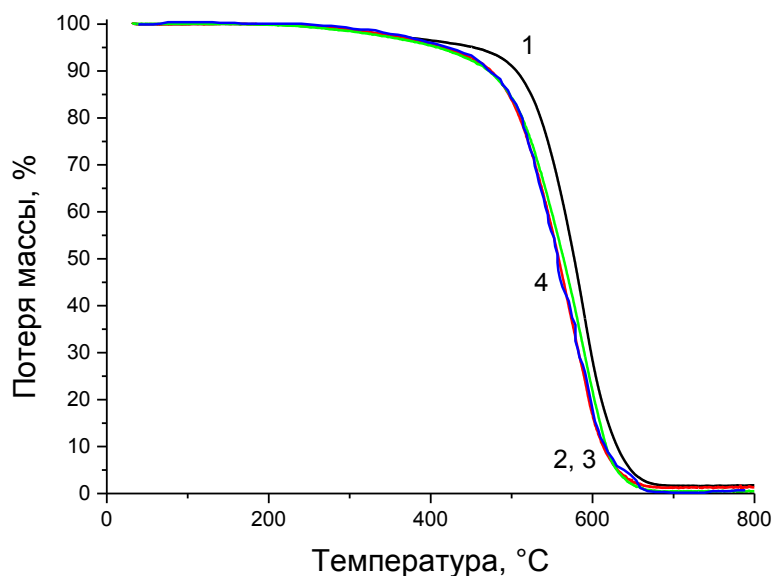


Рисунок 50. Влияние концентрации родиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе **ПДМС-а** и **ОГС** в атмосфере аргона. 1 – **Rh-1** (1.0×10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$); 2 – **Rh-1** (1.0×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$); 3 – **Rh-1** (0.5×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$); 4 – катализатор Карстедта (1.0×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$).

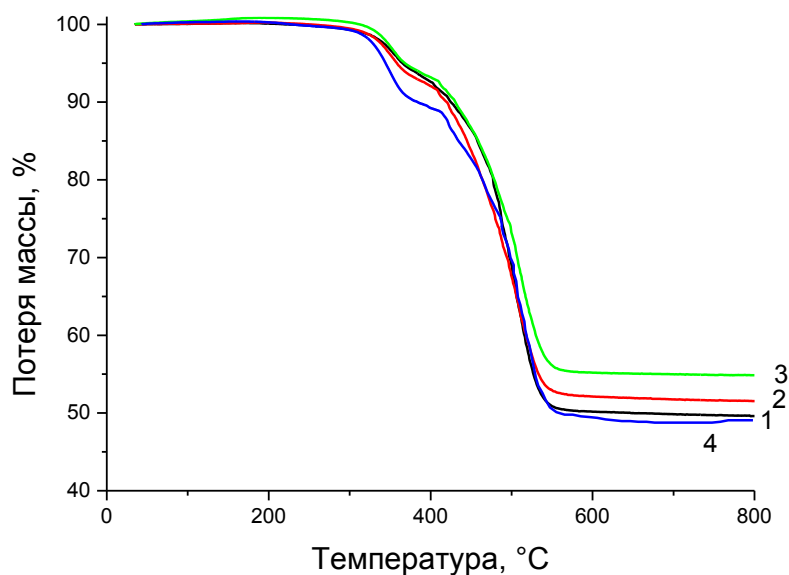


Рисунок 51. Влияние концентрации родиевого катализатора на термическую деструкцию вулканизата на основе **ПДМС-а** и **ОГС** на воздухе. 1 – **Rh-1** (1.0×10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$); 2 – **Rh-1** (1.0×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$); 3 – **Rh-1** (0.5×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$); 4 – катализатор Карстедта (1.0×10^{-5} моль \cdot л $^{-1}$).

Согласно полученным данным, природа катализатора значительно влияет на температуру начала разложения и остаточную массу силоксановых вулканизатов, что хорошо согласуется с литературными данными [87]. Действие платиновых, иридиевых и родиевых комплексов в качестве добавок, увеличивающих термическую устойчивость, основано на предупреждении образования переходного комплекса, который способствует разрушению полисилоксана по механизму обратного захвата, и способствованию разрыву связей Si–C с последующим связыванием радикалов, что приводит к образованию новых узлов сшивки [102]. Образование сетки уменьшает гибкость полимерной цепи и затрудняет расщепление на циклические олигомеры.

В ходе работы было установлено, что иридиевые комплексы **Ir-(1–6)** позволяют увеличить температуру начала разложения по сравнению с промышленно используемым катализатором. В частности, при использовании **Ir-2** температура начала разложения увеличивается с 320 (катализатор Карstedта) до 365 °С в атмосфере аргона и с 200 (катализатор Карstedта) до 315 °С на воздухе. При повышении концентрации катализатора и при более высокой температуре вулканизации повышаются температура начала разложения и остаточная масса.

Родиевые комплексы **Rh-1**, **Rh-2** и **Rh-5** также позволяют повысить температуру начала разложения при нагревании на воздухе с 200 (катализатор Карstedта) до 285–315 °С. При этом остаточные массы увеличиваются на 2–10% по сравнению с вулканизатом, полученным с помощью катализатора Карstedта.

Таким образом, катализаторы **Ir-(1–6)** и **Rh-1**, **Rh-2**, **Rh-5** позволяют получить силоксановые вулканизаты с большей термической устойчивостью, чем при использовании катализатора Карstedта. Увеличение температуры начала разложения обусловлено тем, что катализатор способствует образованию новых узлов сшивки в процессе термической деструкции.

3.4.2 Механические характеристики силоксановых вулканизатов

Механические характеристики вулканизатов изучали с помощью разрывной машины. Проводились испытания на одноосное растяжение.

Для испытаний использовались вулканизаты на основе **ПДМС-а** и **ОГС**, полученные с помощью **Ir-3**, **Ir-5** и **Rh-(1–3)**, **Rh-5** и **Rh-6**.

Эластические свойства силоксановых вулканизатов, полученных с помощью иридиевых катализаторов, характеризуются схожей с катализатором Карстедта прочностью на растяжение (σ), но большим на (5–20)% удлинением при разрыве (L) (Табл. 6).

Вулканизаты, полученные с помощью родиевых катализаторов имеют большее удлинение при разрыве (больше на ~100%) и одинаковую прочность на растяжение (~2 МПа) в сравнении с катализатором Карстедта (Табл. 7). Полученные данные свидетельствуют, очевидно, о формировании сетки в присутствии родиевых катализаторов с меньшим количеством сшивок.

Таблица 7. Средние значения механических характеристик вулканизатов, полученных на основе ПДМС-а и ОГС, в присутствии катализаторов платиновой группы (в случае **Ir-3** и **Ir-5** температура вулканизации равна 150 °С, для **Rh-(1–6)** – 21 °С).

Катализатор	$C_{\text{катализатор}},$ моль•л ⁻¹	σ , МПа	L, %
Ir-3	1.0×10^{-4}	2.0	190
Ir-5	1.0×10^{-4}	2.0	175
Rh-1	1.0×10^{-5}	2.1	255
Rh-2	1.0×10^{-5}	2.6	260
Rh-3	1.0×10^{-4}	2.5	270
Rh-5	1.0×10^{-4}	2.3	270
Rh-6	1.0×10^{-4}	2.5	260
Катализатор Карстедта	1.0×10^{-4}	2.0	170
	1.0×10^{-5}	1.9	160

Таким образом, родиевые комплексы увеличивают удлинение при разрыве. В частности, при использовании **Rh-2** данный параметр возрастает до 270%. Для сравнения, вулканизат, полученный с помощью катализатора Карстедта, имеет удлинение при разрыве, равное 170%, при аналогичной концентрации. Родиевые

комплексы по сравнению с иридиевыми более предпочтительны для улучшения эластических свойств.

3.4.3 Исследование степени набухания силоксановых вулканизатов

Сравнение степени набухания (α) силоксановых вулканизатов на основе ПДМС-а и ОГС позволяет установить, в каких случаях образуется большее количество сшивок. Было установлено, что при использовании родиевого катализатора **Rh-1** степень набухания больше, чем в случае использования катализатора Карстедта. Следовательно, при использовании **Rh-1** образуется меньшее количество сшивок, что отражается на механических свойствах [104]. При использовании комплекса **Ir-4** степень набухания больше, чем в случае катализатора Карстедта, что также свидетельствует о меньшем количестве сшивок.

Таблица 8. Средние значения степени набухания вулканизатов в толуоле, полученных на основе ПДМС-а и ОГС в присутствии родиевых катализаторов ($C_{\text{катализатор}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$)

Катализатор	Температура вулканизации, °С	α , %
Rh-1	21	470
Ir-4	125	380
Катализатор Карстедта	21	270

3.4.4 Люминесцентные свойства силоксановых вулканизатов, полученных с помощью комплексов иридия

Известно, что некоторые из исследуемых комплексов иридия проявляют люминесцентные свойства [105–107]. В частности, в одной из статей [108] описывается, что соединение **Ir-4** имеет интенсивный пик в спектре испускания с $\lambda_{\text{max}} = 486$ нм. Авторы [108] показали, что комплексы схожей структуры с замещёнными циклометаллирующими и изоцианидными лигандами также являются люминофорами. Исходя из этого, стоит ожидать, что комплексы **Ir-(2–6)** и вулканизаты, полученные с их помощью, проявляют люминесцентные свойства.

Изученные комплексы **Ir-(2–6)** являются люминофорами, как и полученные с их помощью вулканизаты на основе ПДМС-а и ОГС. Более подробно были изучены

свойства **Ir-3** и **Ir-5** (Табл. 9). Спектры испускания получены для растворов **Ir-3** и **Ir-5** в CH_2Cl_2 и для силоксановых вулканизатов, в которых концентрация катализатора составила 1.0×10^{-4} или 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹. Было установлено, что наибольшая интенсивность спектра испускания у раствора комплекса **Ir-3** в CH_2Cl_2 с концентрацией катализатора 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹; комплекс **Ir-5** имеет схожие результаты (Рис. 52, 53).

Таблица 9. Люминесцентные свойства растворов комплексов **Ir-3** и **Ir-5** в CH_2Cl_2 , ПДМС-а и силоксановых вулканизатов на основе ПДМС-а и ОГС, полученных с их помощью.

Катализатор	С _{катализатор} , моль•л ⁻¹	Состояние	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	τ , мкс	Φ , %
Ir-3	1.0×10^{-4}	CH_2Cl_2	254, 311 (sh), 344	453, 484, 510, 553 (sh)	1.56(9)	1.5
		ПДМС-а	—	520 (слишком слабый сигнал)	—	—
		вулканизат	—	417, 436 (sh)	0.0080(7)	—
	1.0×10^{-5}	CH_2Cl_2	261, 311, 344	391, 470, 501, 535 (sh)	—	—
		ПДМС-а	—	391, 467, 506, 529	—	—
		вулканизат	—	417, 433	—	—
Ir-5	1.0×10^{-4}	CH_2Cl_2	251, 259, 305 (sh), 375	472, 502, 535 (sh)	1.78(9)	0.9
		ПДМС-а	—	слишком слабый сигнал	—	—
		вулканизат	—	417	0.0073(3)	—
	1.0×10^{-5}	CH_2Cl_2	258, 302, 372	391, 453, 484, 513, 554 (sh)	—	—

		ПДМС-а	—	390, 454, 490 (sh), 515	—	—
		вулканизат	—	410	—	—

В силоксановых вулканизатах интенсивность излучения существенно уменьшилась по сравнению с растворами в CH_2Cl_2 . Спектр **Ir-3** в CH_2Cl_2 имеет два пика: 453 и 484 нм. Спектр готового силоксанового вулканизата с комплексом **Ir-3** имеет один максимум на 417 нм (**Рис. 54**).

Соединение **Ir-5**, растворённое в CH_2Cl_2 , имеет два пика на 472 и 502 нм, готовый вулканизат с данным комплексом имеет один пик на 417 нм (**Рис. 55**).

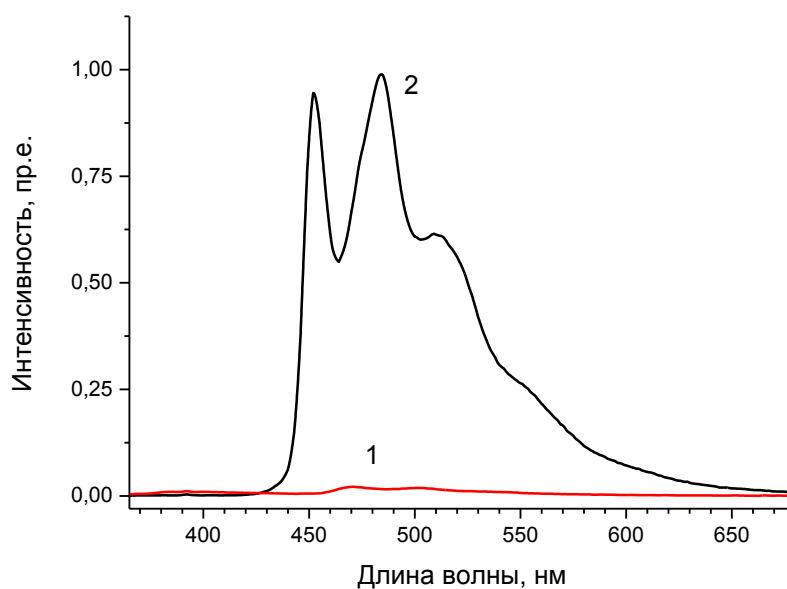


Рисунок 52. Спектр испускания для растворов **Ir-3** в CH_2Cl_2 : 1 – 1.0×10^{-5} моль•л⁻¹; 2 – 1.0×10^{-4} моль•л⁻¹;

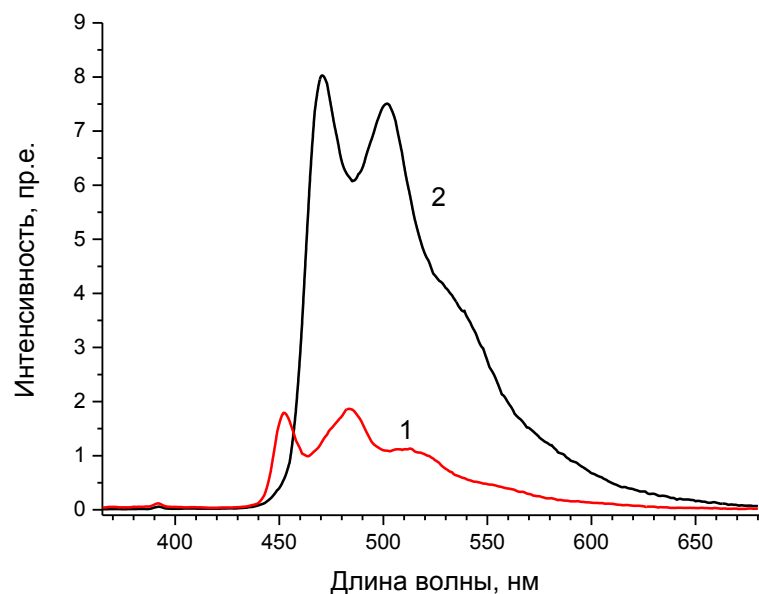


Рисунок 53. Спектр испускания для растворов **Ir-5** в CH_2Cl_2 : 1 – 1.0×10^{-5} моль•л $^{-1}$; 2 – 1.0×10^{-4} моль•л $^{-1}$;

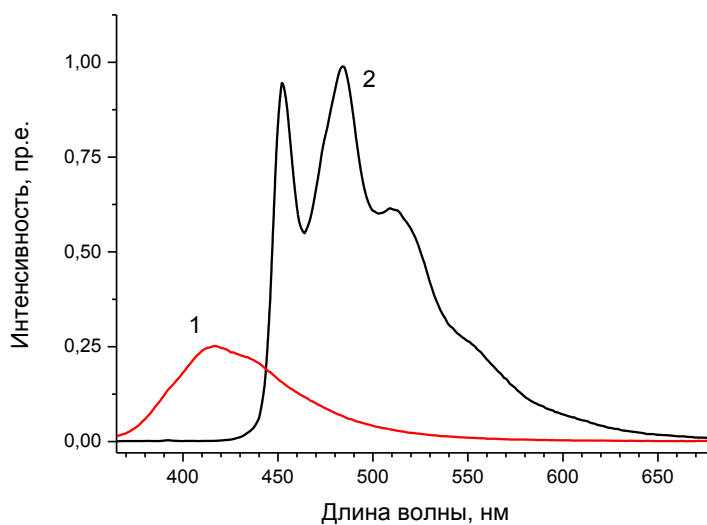


Рисунок 54. Спектр испускания для: 1 – силоксанового вулканизата, полученного на ПДМС-а и ОГС с помощью **Ir-3** (1.0×10^{-4} моль•л $^{-1}$); 2 – раствора **Ir-3** в CH_2Cl_2 (1.0×10^{-4} моль•л $^{-1}$);

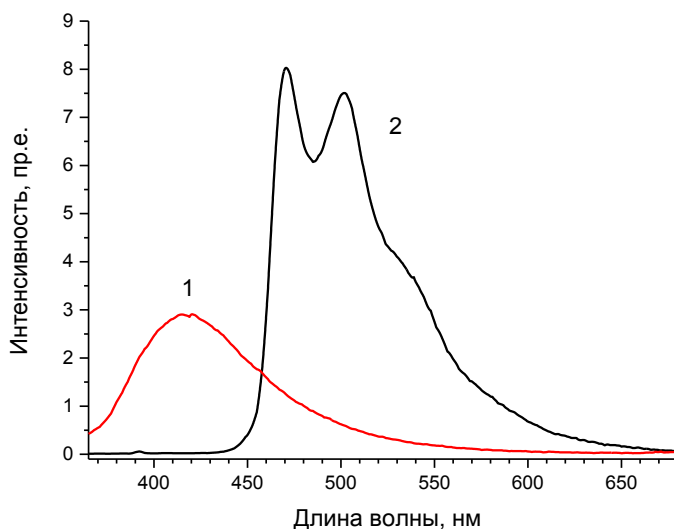


Рисунок 55. Спектр испускания для: 1 – силоксанового вулканизата, полученного на ПДМС-а и ОГС с помощью **Ir-5** (1.0×10^{-4} моль•л $^{-1}$); 2 – раствора **Ir-5** в CH₂Cl₂ (1.0×10^{-4} моль•л $^{-1}$);

Вулканизаты полученные с помощью комплексов **Ir-3** и **Ir-5** имеют одинаковые пики в спектре испускания на 417 нм, но разной интенсивности: 500000 и 350000, соответственно. Квантовый выход (Φ) для комплекса **Ir-3** в CH₂Cl₂ составил 1.5%, для **Ir-5** – 0.9%. Времена жизни (τ) составили 1.56(9) и 1.78(9) мкс, соответственно. В случае готового силоксанового вулканизата значение квантового выхода нельзя рассчитать из-за поглощения сигнала полимером и неоднородности среды.

Силоксановые вулканизаты, полученные с помощью **Ir-(2–6)**, могут быть использованы для создания декоративных покрытий, которые обладают слабым свечением. Более того, люминесцентные комплексы дают возможность следить за протеканием процесса вулканизации без механического воздействия на образец [109]. Перспективным представляется использование люминесцентного силоксанового вулканизата в качестве материала разделительного покрытия для различных клеевых поверхностей. Сам по себе тонкий слой силоксанового вулканизата малозаметен, но использование люминесценции позволит легко распознавать покрытые участки [110]. Ещё одно возможное применение – покрытие оконных стёкол. Люминесцентное

покрытие делает стекло более заметным для птиц и предотвращает их столкновение с окном, что описано в патенте [111].

Таким образом, комплексы **Ir-3** и **Ir-5** обладают люминесцентными свойствами. При использовании данных комплексов в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксанов пики на спектрах испускания вулканизатов сдвигаются и имеют меньшую интенсивность по сравнению с их растворами в CH_2Cl_2 , при этом готовый вулканизат проявляет люминесцентные свойства, что может быть использовано для практических целей.

3.5 Заключение

Предложен ряд иридиевых и родиевых катализаторов для вулканизации полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами, сополимера полидиметилсилоксана с терминальными винильными группами и полистирола по реакции гидросилилирования.

Природа используемого катализатора влияет на время вулканизации, механические и термические свойства готового вулканизата.

В отличие от катализатора Карstedта, комплексы **Ir-(1–6)** катализируют процесс вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования только при температурах выше 80 °С. Оптимальный температурный диапазон составляет (150–180) °С, что позволяет проводить вулканизацию при нагревании («горячая» вулканизация) без использования ингибиторов.

Контролировать время вулканизации при использовании **Ir-(1–6)** можно не только варьируя катализатор, но и меняя его концентрацию. Другим значимым фактором является вязкость используемого полидиметилсилоксана: при уменьшении вязкости в 10 раз происходит увеличение времени вулканизации вплоть до 3 раз в зависимости от исходной активности катализатора.

Комплексы **Rh-(1–8)** также как и катализатор Карstedта позволяют проводить вулканизацию при комнатной температуре, но соединения **Rh-1**, **Rh-7** и **Rh-8** оказались более активными, чем катализатор Карstedта. С помощью родиевых комплексов возможно получить вулканизаты на основе ПДМС-Ст и ОГС.

Рассмотренные катализаторы увеличивают термическую устойчивость получаемых силоксановых вулканизатов на основе ПДМС-а и ОГС. В случае иридиевых комплексов **Ir-(1–6)** и в случае родиевых **Rh-1**, **Rh-2** и **Rh-5** повышаются температуры начала разложения и остаточные массы по сравнению с вулканизатами, полученными с использованием катализатора Карstedта. Кроме того, в случае **Ir-4** на термическую устойчивость влияет температура, при которой проводилась вулканизация: чем она выше, тем больше термическая устойчивость.

Вулканизаты, полученные с помощью соединений **Ir-(1–6)** обладают механическими свойствами, схожими с вулканизатами, полученными с помощью катализатора Карstedта. Родиевые комплексы **Rh-(1–3)**, **Rh-5** и **Rh-6** увеличивают относительное удлинение при разрыве.

В отличие от катализатора Карstedта, иридиевые комплексы **Ir-(2–6)** являются люминофорами. Вследствие этого при использовании соединений **Ir-3** и **Ir-5** в качестве катализаторов вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования получают вулканизаты, обладающие слабыми люминесцентными свойствами.

Таким образом, рассмотренные катализаторы на основе Pt, Ir и Rh позволяют решать разные задачи. Платиновый катализатор (катализатор Карstedта) проявляет высокую каталитическую активность при комнатной температуре. Иридиевые комплексы неактивны при температурах ниже 80 °С, что позволяет использовать однокомпонентную систему и высокие температуры. При использовании иридиевых комплексов увеличивается термическая устойчивость вулканизатов. Родиевые комплексы обладают высокой активностью в реакции гидросилилирования полисилоксанов при комнатной температуре, но вместе с этим улучшают эластические свойства вулканизатов.

Основные результаты и выводы:

1. Фенилпиридиновые комплексы Ir(III) **Ir-(1–6)** с концентрацией (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-5}) моль·л⁻¹ позволяют проводить вулканизацию винилсодержащего полидиметилсилоксана **ПДМС-а** и гидридсодержащего силоксанового олигомера **ОГС** по реакции гидросилилирования в интервале температур (80–180) °С. Самыми активными являются комплексы с одним изоцианидным лигандом **Ir-2** и **Ir-3**.
2. Ацетилацетонатные комплексы Rh(I) **Rh-(1–6)** и фениламинопентаноновые комплексы Rh(I) **Rh-(7, 8)** с концентрацией (1.0×10^{-3} – 1.0×10^{-5}) моль·л⁻¹ позволяют проводить вулканизацию винилсодержащих полидиметилсилоксанов (**ПДМС-а**, **ПДМС-Ст**) и гидридсодержащего силоксанового олигомера **ОГС** по реакции гидросилилирования при комнатной температуре. Наиболее активным является комплекс **Rh-1**.
3. Полученные с помощью комплексов Ir(III) **Ir-(1–6)** и Rh(I) **Rh-1, Rh-2, Rh-5** вулканизаты на основе **ПДМС-а** и **ОГС** обладают повышенной термической устойчивостью по сравнению с вулканизатами, полученными с помощью

- катализатора Карстедта: температура начала разложения повышается на (80–120) °С на воздухе.
4. В случае использования иридиевых катализаторов **Ir-(1–6)** увеличение температуры вулканизации по реакции гидросилилирования **ПДМС-а** и **ОГС** приводит к получению более термически устойчивых продуктов (вулканизатов): при изменении температуры вулканизации со 125 до 180 °С температура начала разложения силоксановых вулканизатов возрастает на 10 °С.
 5. Вулканизаты на основе **ПДМС-а** и **ОГС**, полученные с помощью родиевых комплексов **Rh-(1–3)**, **Rh-5** и **Rh-6**, обладают улучшенными эластическими свойствами по сравнению с вулканизатами, полученными с помощью катализатора Карстедта: удлинение при разрыве возрастает на (90–100)%. При использовании иридиевых комплексов **Ir-3** и **Ir-5** для вулканизации **ПДМС-а** и **ОГС** по реакции гидросилилирования удлинение при разрыве возрастает на (5–20)%.
 6. Вулканизаты на основе **ПДМС-а** и **ОГС**, полученные с помощью комплексов **Ir-3** и **Ir-5**, обладают люминесцентными свойствами: в спектре испускания присутствует пик ≈ 410 нм.

4 Благодарности

Выражаю глубокую признательность за помощь в подготовке работы своему научному руководителю д.х.н., проф. Р. М. Исламовой, а также ресурсным центрам «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» за проведённые ДСК- и ТГ-анализы и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» за проведённые испытания люминесцентных свойств, ФГУП «НИИСК» за предоставленные образцы полисилоксанов.

5 Список публикаций

Патенты:

- R. M. Islamova, K. V. Luzjanin, M. V. Dobrynin, V. J. Kukushkin, E. V. Kaganova, G. V. Grigorjan, *Method of Curing Vinyl-Containing Polysiloxanes on Hydrosilylation Reaction*, **2016**, RU2579117 C1.

Доклады на конференциях:

- А. В. Власов, М. В. Добрынин, Р. М. Исламова. Получение термостойких силоксановых вулканизатов с помощью изоцианидных комплексов иридия(III) // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», стендовый доклад, **2016**, 725.
- М. В. Добрынин, А. В. Власов, Р. М. Исламова. Ацетилацетонатные комплексы родия(I) как катализаторы вулканизации силоксановых каучуков по реакции гидросилилирования // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», стендовый доклад, **2016**, 733.
- M. V. Dobrynin, R. M. Islamova. Cyclometalated iridium(III) complexes as catalysts for polysiloxane curing // X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017», стендовый доклад, **2017**, 217.

6 Список использованной литературы

- [1] Moretto, H.-H.; Schulze, M.; Wagner, G. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- [2] Gonzalez-Perez, G.; Burillo, G.; Ogawa, T.; Avalos-Borja, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 8, 1495–1503.
- [3] Liu, Y.; Yan, G.-P.; Che, H.-W.; Wang, X.-Y.; Guo, Q.-Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 2, 1156–1160.
- [4] Gutek, B. I.; VanWert, B. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, 21, 4, 601–604.
- [5] Webster, D. C.; Chisholm, B. J. In *Biofouling*; Wiley-Blackwell: Oxford, UK, 2010; pp 366–387.
- [6] Leow, M. E.; Pho, R. W. *Prosthet Orthot Int* **1999**, 23, 2, 169–173.
- [7] Brook, M. *Biomaterials* **2006**, 27, 17, 3274–3286.
- [8] Zhang, X.-S.; Zhu, F.-Y.; Han, M.-D.; Sun, X.-M.; Peng, X.-H.; Zhang, H.-X. *Langmuir* **2013**, 29, 34, 10769–10775.
- [9] Shi, G.; Zhao, Z.; Pai, J.-H.; Lee, I.; Zhang, L.; Stevenson, C.; Ishara, K.; Zhang, R.; Zhu, H.; Ma, J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 42, 7614–7625.
- [10] Meyer, M. L. *J. Strain Anal. Eng. Des.* **1976**, 11, 3, 161–167.
- [11] Du, Y.; Li, F.; Wang, S.; Zhu, X. *J. Test. Eval.* **2016**, 44, 2, 711–718.
- [12] Marciniak, B. *Hydrosilylation*; Marciniak, B., Ed.; Advances In Silicon Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 2009.
- [13] Marciniak, B.; Kownacka, A.; Kownacki, I.; Taylor, R. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 486, 230–238.
- [14] Berthon-Gelloz, G.; Markó, I. E. In *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006; pp 119–161.
- [15] Gorshkov, A. V. *Kauchuk i Rezina* **1989**, No. 6, 36–42.
- [16] Sigma-Aldrich
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/479519?lang=en®ion=RU>.
- [17] Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1, 188–188.
- [18] Merten, H.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 22, 5798–5799.
- [19] Pike, R. a. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 6, 2186–2190.
- [20] Amrein, S.; Studer, A. *Chem. Commun.* **2002**, No. 15, 1592–1593.

- [21] Лисичкин, Г. В.; Фадеев, А. Ю.; Сердан, А. А.; Нестеренко, П. Н.; Мингалев, П. Г.; Фурман, Д. Б.; Фадеев, А. Ю. *Химия привитых поверхностных соединений*; ФИЗМАТЛИТ: Москва, 2003.
- [22] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1, 16–21.
- [23] Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 13–14, 1440–1459.
- [24] Brunner, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 43, 21, 2749–2750.
- [25] Roy, A. K.; Taylor, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 32, 9510–9524.
- [26] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4, 974–979.
- [27] де Векки, Д. А.; Скворцов, Н. К. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та(технического ун-та)*. **2009**, No. 6, 13–29.
- [28] Schweizer, A. E.; Kerr, G. T. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 8, 2326–2327.
- [29] Sibi, M. P. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2001.
- [30] Karstedt, B. D. DE2307085 A1, 1973.
- [31] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Warhurst, N. J. W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1991**, 30, 4, 438–440.
- [32] Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 26, 20603–20616.
- [33] Karstedt, B. D. FR1548775, 1968.
- [34] Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ACS Catal.* **2016**, 6, 2, 1274–1284.
- [35] Shinju, K.; Hiroyasu, H.; Ikeno, M. US2008227938 A1, 2008.
- [36] Hopf, A.; Dötz, K. H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 164, 1–2, 191–194.
- [37] Sprengers, J. W.; Agerbeek, M. J.; Elsevier, C. J.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *Organometallics* **2004**, 23, 13, 3117–3125.
- [38] Kishi, K.; Ishimaru, T.; Ozono, M.; Tomita, I.; Endo, T. *React. Funct. Polym.* **2000**, 45, 2, 131–136.
- [39] Wile, B. M.; Burford, R. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2006**, 25, 4, 1028–1035.
- [40] Palensky, F. J.; Siedle, A. EP0061241 A1, 1982.
- [41] Apple, D. C.; Brady, K. A.; Chance, J. M.; Heard, N. E.; Nile, T. A. *J. Mol. Catal.* **1985**, 29, 1, 55–64.

- [42] Quirk, J. M.; Kanner, B. US4658050 A, 1987.
- [43] Kornek, T.; Bauer, A.; Senden, D. US2005240043A1, 2005.
- [44] Wechsler, D.; Myers, A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11, 4562–4570.
- [45] Calimano, E.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 29, 9226–9227.
- [46] Siedle, A. R. US4414376 A, 1983.
- [47] Takatsuna, K.; Tachikawa, M.; Shiozawa, K.; Okamoto, N.; Okumura, Y. EP321174 A2, 1989.
- [48] Xue, M.; Li, J.; Peng, J.; Bai, Y.; Zhang, G.; Xiao, W.; Lai, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 2, 120–126.
- [49] Truscott, B. J.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 1, 270–276.
- [50] Marinetti, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 32, 5861–5864.
- [51] Maciejewski, H.; Marciniak, B.; Kownacki, I. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 1–2, 175–181.
- [52] Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 42, 13794–13807.
- [53] Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 51, 19154–19166.
- [54] Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1, 290–300.
- [55] Sakakura, T.; Lautenschlager, H.-J.; Tanaka, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, No. 1, 40.
- [56] Шетц, М. *Силиконовый каучук*; Химия, 1975.
- [57] Ko, M. J.; Moon, M. S.; Jung, J. H.; Choi, B. G.; Kang, D. H.; Kim, M. K. US2014111976 A1, 2014.
- [58] Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 8, 4347–4390.
- [59] Andriot, M.; Degroot, J. V.; Meeks, R.; Gerlach, E.; Jungk, M.; Wolf, a. T.; Cray, S.; Easton, T.; Mountney, A.; Leadley, S.; Chao, S. H.; Colas, A.; de Buyl, F.; Dupont, A.; Garaud, J. L.; Gubbels, F.; Lecomte, J. P.; Lenoble, B.; Stassen, S.; Stevens, C.; Thomas, X.; Shearer, G. In *Inorganic Polymers*; 2007; pp 61–161.
- [60] Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 14, 2399–2404.
- [61] Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B.

- Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3, 1233–1277.
- [62] Esteves, A. C. C.; Brokken-Zijp, J.; Laven, J.; Huinink, H. P.; Reuvers, N. J. W.; Van, M. P.; de With, G. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 16, 3955–3966.
- [63] Lu, G.; Greiner, A.; Ahn, D.; McQuiston, E.; Wier, K. A.; Pandit, V.; Gibson, G. WO2014059132 A2, 2014.
- [64] Rossi, N. A. A.; Duplock, E. J.; Meegan, J.; Roberts, D. R. T.; Murphy, J. J.; Patel, M.; Holder, S. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 41, 7674.
- [65] Clarson, S. J. *Silicon* **2009**, *1*, 1, 57–58.
- [66] Marciniec, B. *Comprehensive handbook on organosilicon chemistry*; Oxford: Pergamon Press, 1992.
- [67] Gambut, L.; Garel, L. *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **2000**, *4*, 121–131.
- [68] de Vekki D.A. Spevak V.N., Skvortsov N.K., O. V. a. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 12, 1912–1923.
- [69] Chandra, G.; Lo, P. Y.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Organometallics* **1987**, *6*, 1, 191–192.
- [70] Larson, G. L.; Cameron, R. A.; Arkles, B. C. DE 102010028454 A1, 2011.
- [71] Buisine, O.; Sterin, S.; Marco, I. EP 1392708 B1, 2006.
- [72] Marco I., S. S. EP 1 235 836 B1, 2004.
- [73] Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Nolan, S. P., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006.
- [74] Kownacki, I.; Marciniec, B.; Szubert, K.; Kubicki, M.; Jankowska, M.; Steinberger, H.; Rubinsztajn, S. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *380*, 1–2, 105–112.
- [75] George, C.; Pouchelon, A.; Sterin, S.; Blanc-Magnard, D. US7202320 B2, 2007.
- [76] Li, J.; Peng, J.; Deng, Y.; Ma, C.; Zhang, G.; Bai, Y.; Lai, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 9, 461–466.
- [77] Lamoreaux, H. F. US3313773 A, 1967.
- [78] Chung, D.; Kim, T. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 4, 571–577.
- [79] Lewis, L. N.; Sumpter, C. a.; Davis, M. J. *Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, *5*, 4, 377–390.
- [80] Garden, W. D. GB2065152A, 1980.
- [81] Kropp, P. L.; Bennington, L. D.; Cross, R. P.; Issari, B. WO02072704 A2, 2002.
- [82] Fehn, A.; Weidinger, J. US2004022978 A1, 2004.

- [83] Armstrong, S. EP0510847 A1, 1992.
- [84] Sumpter, C. A.; Lewis, L. N.; Lettko, K. X.; Davis, M. W. US5106939 A, 1992.
- [85] King III, R. E.; Petty, H. E. EP0310129 A2, 1989.
- [86] Heidingsfeldová, M.; Čapka, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 5, 1837–1846.
- [87] Kownacki, I.; Marciniak, B.; Macina, A.; Rubinsztajn, S.; Lamb, D. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *317*, 1, 53–57.
- [88] Burton, S. E.; Evan, S. N.; Joseph, S. J. GB 2403723 A, 2005.
- [89] Hofmann, M.; Eberle, H. WO2009150033 A1, 2009.
- [90] Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 45, 13640–13641.
- [91] Ojima, I.; Fuchikami, T.; Yatabe, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 3, 335–346.
- [92] Seki, Y.; Takeshita, K.; Kawamoto, K.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 20, 3890–3895.
- [93] Delpech, F.; Leuser, H.; Sabo-etienne, S.; Chaudret, B. *Organometallics* **2000**, *19*, c, 5750–5757.
- [94] Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 21–22, 2374–2390.
- [95] Faltynek, R. A. US4529553 A, 1983.
- [96] Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 24, 7377–7387.
- [97] Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 22, 6647–6653.
- [98] Pretorius, C.; Brink, A.; Roodt, A. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **2014**, *229*, 4.
- [99] Pretorius, C.; Roodt, A. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2012**, *68*, 12, m1451–m1452.
- [100] Leipoldt, J. G.; Bok, L. D. C.; Basson, S. S.; van Vollenhoven, J. S.; Gerber, T. I. A. *Inorganica Chim. Acta* **1977**, *25*, 63–64.
- [101] Травень, В. Ф. *Органическая химия: учебник для вузов*; ИКЦ “Академкнига”: Москва, 2004.
- [102] Hamdani, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-cuesta, J.-M.; Ganachaud, F. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 4, 465–495.
- [103] Delebecq, E.; Hamdani-Devarennas, S.; Raeke, J.; Lopez Cuesta, J.-M.; Ganachaud, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3, 869–880.

- [104] Тагер, А. А. *Физико-химия полимеров*; Химия: Москва, 1968.
- [105] Wang, J.; Lu, Y.; McGoldrick, N.; Zhang, C.; Yang, W.; Zhao, J.; Draper, S. M. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 25, 6131–6139.
- [106] Wang, W.; Mao, Z.; Wang, M.; Liu, L.-J.; Kwong, D. W. J.; Leung, C.-H.; Ma, D.-L. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 18, 3611–3614.
- [107] Mei, Q.; Hua, Q.; Tong, B.; Shi, Y.; Chen, C.; Huang, W. *Tetrahedron* **2015**, 71, 49, 9366–9370.
- [108] Maity, A.; Le, L. Q.; Zhu, Z.; Bao, J.; Teets, T. S. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5, 2299–2308.
- [109] Hotta, Y.; Komatsu, K.; Wang, F. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 4, 2441–2444.
- [110] Revis, A.; Ziemelis, M. J. US5107008, 1992.
- [111] Thottathil, P.; Kesavan, P.; Ryan, J.; Mukherjee, S. US20140037838 A1, 2014.